

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PRVKOVÁ ANALÝZA ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. VÁCLAV SZMEK

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PRVKOVÁ ANALÝZA ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ

ELEMENTAL COMPOSITION ANALYSIS OF INORGANIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. VÁCLAV SZMEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0329/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Václav Szmek	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí diplomové práce:	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce:		

Název diplomové práce:

Prvková analýza anorganických materiálů

Zadání diplomové práce:

Optimalizace přípravy vzorků pro eds analýzu

příprava vhodných standardů

kalibrace

ověření výsledku jinou objektivní metodou, porovnání se ZAF aproximací

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Václav Szmek
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na prvkovou analýzu anorganických materiálů, které jsou zde reprezentovány vysokopeční struskou a geopolymerními materiály obsahujícími elektrárenské popílky. V teoretické části jsou vysvětleny principy prvkové analýzy anorganických materiálů. Jsou komentovány způsoby převodu vzorku do roztoku, optická emisní spektroskopie a elektronová mikroskopie s energiově dispersní rentgenovou mikroanalýzou.

V experimentální části je popsána ICP analýza oxidových standardů využitých pro stanovení korekčních faktorů. Následuje příprava, ověření a použití standardů pro analýzu vysokopeční strusky. Vyvrcholením práce je přesná analýza koncentračních profilů prvků ve fázovém rozhraní geopolymerního materiálu.

Práce obsahuje 37 stran teoretického úvodu a 46 stran vlastních experimentálních výsledků.

ABSTRACT

This work deals with elemental analysis of inorganic materials, that are presented by blast furnace slag and geopolymeric material containing fly-ashes. In the theoretical part there are explained principles of elemental analysis of inorganic materials. Ways of dissolution of samples, optical emission spectroscopy and electron microscopy with energy dispersive x-ray analysis are commented.

In experimental part the ICP analysis of oxide standards is described. The standards were used for estimation of EDS-correction factors. Then follow the preparation, proving and use of standards in analysis of blast furnace slag. The work is finished by exact analysis of concentration profiles of elements in interface of phases in geopolymeric material.

Thesis contains 37 pages of theoretical background and 46 pages of original experimental results.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vysokopeční struska, rastrovací elektronový mikroskop, žáruvzdorná vyzdívka, atomový emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem, geopolymery

KEYWORDS

Blast furnace slag, scanning electron microscope (SEM), refractory lining, optical emission spectrometry inductively coupled plasma (ICP-OES), geopolymer

SZMEK, V. Prvková analýza anorganických materiálů. Brno, 2009. 83 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkovat bych chtěl panu Ing. Martinovi Zmrzlému, Ph.D. za odborné vedení a konzultace diplomové práce, paní Ing. Drahomíře Janové za zprostředkování analýzy (SEM).

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	ANORGANICKÉ MATERIÁLY – ŽÁRUVZDORNÉ VYZDÍVKY	8
2.1.1	<i>Vlastnosti žáromateriálů.....</i>	8
2.1.2	<i>Bazické žáruvzdorné materiály BOF.....</i>	9
2.1.2.1	Magnezitové materiály.....	9
2.1.2.2	Chrommagnezitové materiály.....	9
2.1.2.1	Dolomitové materiály.....	9
2.1.3	<i>Volba žáruvzdorné vyzdívky.....</i>	9
2.2	OCELÁŘSKÁ STRUSKA.....	9
2.3	VYSOKOPECNÍ STRUSKA	10
2.4	POPÍLEK VE VZTAHU K GEOPOLYMERŮM	10
2.5	ROZKLAD PEVNÝCH VZORKŮ A JEJICH PŘEVÁDĚNÍ DO ROZTOKU	10
2.5.1	<i>Volba materiálu nádob pro rozklad.....</i>	11
2.5.2	<i>Rozklady kyselinami v otevřeném systému.....</i>	13
2.5.2.1	Rozklady kyselinou chlorovodíkovou.....	13
2.5.2.2	Rozklady kyselinou fluorovodíkovou.....	14
2.5.2.3	Rozklady kyselinou bromovodíkovou.....	15
2.5.2.4	Rozklady kyselinou dusičnou.....	15
2.5.2.5	Rozklady kyselinou chloristou.....	15
2.5.2.6	Rozklady kyselinou sírovou.....	16
2.5.2.7	Rozklady kyselinou fosforečnou.....	16
2.5.3	<i>Rozklady v uzavřeném systému.....</i>	17
2.5.3.1	Rozklady roztoky kyselin.....	17
2.5.3.2	Rozklady parami kyselin.....	17
2.5.3.3	Rozklad v zatavených ampulích.....	17
2.5.3.4	Rozklady působením mikrovln.....	17
2.5.4	<i>Rozklady tavením.....</i>	18
2.5.4.1	Tavení s alkalickými uhličitany.....	18
2.5.4.2	Tavení s alkalickými hydroxidy.....	19
2.5.4.3	Tavení s peroxidem sodným.....	19
2.5.4.4	Rozklady tavením s boritany a oxidem boritým.....	20
2.5.4.5	Tavení s alkalickými disírany.....	20
2.6	ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE	20
2.7	RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP	21
2.8	RENTGENOVÁ MIKROANALÝZA.....	24
2.8.1	<i>Kvalitativní EDS.....</i>	25
2.8.2	<i>Kvantitativní EDS.....</i>	26
2.8.2.1	Castaingova první aproximace	26
2.8.2.2	ZAF aproximace.....	27
2.9	PŘEHLED VÝSLEDKŮ SOUČASNÉHO VÝZKUMU VYUŽÍVAJÍCÍHO EDS ANALÝZU	29
3	CÍLE PRÁCE.....	36
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	37
4.1	ZAŘÍZENÍ A CHEMIKÁLIE.....	37
4.2	STANDARDY K VERIFIKACI ICP – OES	38
4.3	ANALÝZA NEZNÁMÉHO VZORKU VYSOKOPECNÍ STRUSKY (VPSX).....	39
4.3.1	<i>Vzorek VPSX.....</i>	39
4.3.2	<i>příprava standardů.....</i>	40
4.3.3	<i>Pozorování elektronovým mikroskopem, EDS analýza</i>	40
4.3.4	<i>Zpracování dat.....</i>	42
4.4	SROVNÁVACÍ ANALÝZA VZORKU VPSX A JEHO STANDARDŮ POMOCÍ ICP – OES.	45
4.5	NEZNÁMÉ VZORKY GEOPOLYMERŮ.....	45
4.5.1	<i>Příprava pevných standardů pro stanovení geopolymerů.....</i>	48
4.5.2	<i>Stanovení elektronovým mikroskopem.....</i>	48
4.5.3	<i>Zpracování dat.....</i>	48
5	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	49
5.1	STANDARDY K VERIFIKACI ICP – OES	49

5.2	ANALÝZA VYSOKOPECNÍ STRUSKY VPSX	50
5.2.1	<i>Složení vzorku VPSX získané standardizovanou EDS analýzou.....</i>	<i>50</i>
5.2.2	<i>Výsledky stanovení ICP-OES.....</i>	<i>50</i>
5.2.3	<i>Porovnání výsledků ICP – OES analýzy standardů s jejich skutečným složením.....</i>	<i>52</i>
5.2.4	<i>Korekce výsledků ICP – OES stanovení složení vzorku VPSX.....</i>	<i>52</i>
5.2.5	<i>Složení tuhého vzorku VPSX určené metodou ICP – OES.....</i>	<i>53</i>
5.2.6	<i>Diskuse k porovnání složení vzorku VPSX podle způsobu jeho analýzy.....</i>	<i>53</i>
5.3	ANALÝZA FÁZOVÉHO ROZHRAŇÍ V GEOPOLYMERECH GPK A GPNA.....	57
6	ZÁVĚR.....	62
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	64
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	66
	PŘÍLOHA	68
	SEZNAM ZOBRAZENÝCH SPEKTER.....	68

1 ÚVOD

Prvková analýza anorganických materiálů jako jsou strusky, geopolymery atp. skýtá nemalé problémy ať už co se týká převádění komplikovaných systémů do roztoku, nebo stanovení nedestruktivními metodami v pevném stavu. Distribuce jednotlivých prvků je proto žádanou metodou výzkumu v této oblasti. Bohužel, běžná chyba kvantitativního stanovení prvků bez použití standardů často překračuje i 10%, což je z hlediska výzkumu nepřijatelné.

Cílem této práce je zjistit možnosti, potažmo zvýšit přesnost v oblasti prvkové analýzy anorganických materiálů rastrovacím elektronovým mikroskopem (dále jen SEM) s energiově disperzním detektorem RTG záření (EDX, EDS).

Energiově dispersní rentgenová analýza je již po několik desetiletí běžně užívaným způsobem kvalitativního určení prvkového složení zejména při charakterizaci materiálů o složitém fázovém složení. Nespornou výhodou je možnost lokalizace svazku elektronů do místa, které je středem zájmu. Získaná informace si tak zachovává obsah prostorového uspořádání, tj. informaci o strukturních vztazích mezi materiály v závislosti na jejich chemickém složení.

Bohužel, nevyhnutelnou daní této metody jsou i některé nevýhody. Výzkumník nikdy s jistotou neví, jak vypadá struktura byt' jen jeden mikrometr pod povrchem vzorku a díky značnému excitačnímu objemu tak vždy hrozí riziko, že kromě zkoumané fáze se na signálu budou podílet i fáze okolní. Další nevýhodou je zmíněná relativně nízká přesnost stanovení ve srovnání s roztokovými analýzami. Tento jev souvisí zejména u složitějších anorganických materiálů s tzv. efekty matrice, tj., intenzita signálu prvku závisí na jeho chemickém okolí. Tento jev je méně významný u slitin technicky významných kovů, v silikátových materiálech naopak omezuje použitelnost metody na kvalitativní, v nejlepším případě orientační stanovení obsahu prvků.

Jistý potenciál k vylepšení přesnosti stanovení nabízí metody využívající přípravy standardů. Této problematice je věnována předkládaná diplomová práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Anorganické materiály – žáruvzdorné vyzdívky

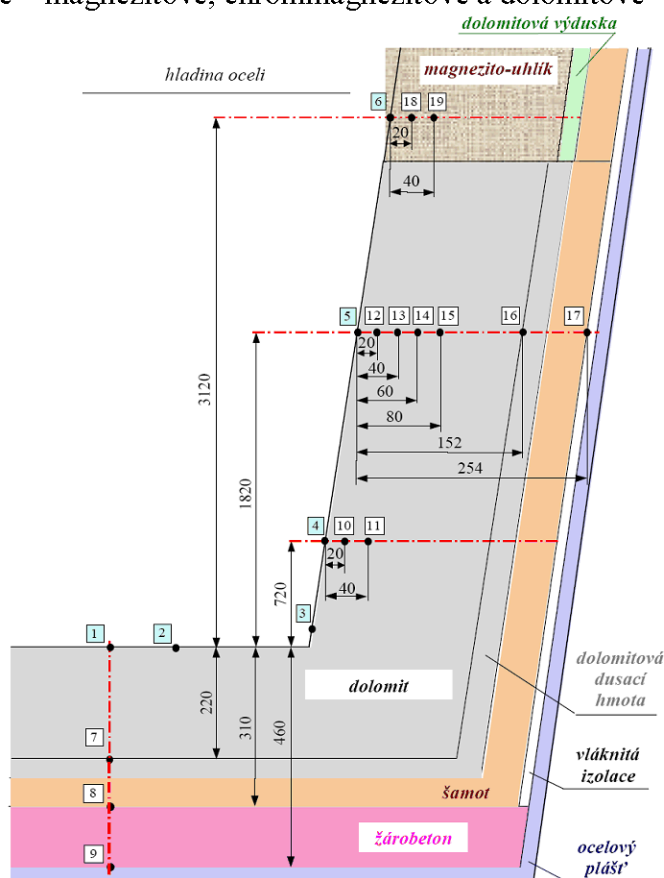
Z hlediska anorganických prvků potažmo materiálů tvoří tuto skupinu z významné části právě žáromateriály. Ty jsou užívány především v hutnictví a jiných odvětvích s vysokými požadavky na odolnost vůči vysokým teplotám.

2.1.1 Vlastnosti žáromateriálů

Požadavkem pro takovéto materiály je zejména odolnost vůči korodujícím taveninám spolu s teplotními rázy. Z mechanických vlastností je pak vyzdívka nejčastěji namáhána působením tlaku. Pevnost za normální teploty je v těsném vztahu se stupněm zhutnění. Vysoký stupeň zhutnění (slinutí) a tím i vysoká pevnost mohou však být způsobeny i vznikem nevhodné nízko tající taveniny. Materiál pak má přes vysokou pevnost za studena nízkou žáruvzdornost.

Jedním z nejdůležitějších kritérií pro použití určitého žáruvzdorného materiálu je jeho odolnost proti koroznímu působení tavenin (sklovin, strusek, roztavených kovů) nebo cizích látek usazujících se na povrchu, např. ve styku se spaliny. Zpravidla se volí kyselost či zásaditost žáruvzdorného materiálu podle prostředí s nímž přijde do styku, aby se po této stránce zabránilo jejich reakci. Materiály se dělí [1] podle obsahu SiO_2 a dvojmocných oxidů na:

- Kyselé – dinas a kyselý šamot
- Neutrální – korundové, chromitové, mullitové a forsteritové výrobky
- Zásadité – magnezitové, chrommagnezitové a dolomitové



Obr. 1: Schéma vyzdívky lici pánve [2]

2.1.2 Bazické žáruvzdorné materiály BOF

Názvem bazické jsou označovány materiály a strusky s vysokým poměrem obsahu dvojmocných oxidů (CaO , MgO) k obsahu SiO_2 . [1]

2.1.2.1 Magnezitové materiály

Patří k nejrozšířenějším žáruvzdorným materiálům používaným v hutnictví, protože odolávají velmi vysokým teplotám a korozním vlivům. Jsou vyráběny z minerálu magnezitu MgCO_3 . Hlavní fází vypáleného materiálu je krystalický periklas MgO , který je nositelem odolnosti proti korozi oxidy železa a bazickými taveninami. [1]

2.1.2.2 Chrommagnezitové materiály

Poskytují oproti magnezitovým materiálům vyšší odolnosti proti teplotním rázům a za vysokých teplot jsou rozměrově stálější a vykazují větší pevnost. Jsou vyráběny z magnezitového slínku a přírodní chromové rudy. Jejich hlavní funkční složkou je tuhý roztok chromitu $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ s dalšími látkami tvořícími sloučeniny spinelového typu, zejména MgO , Al_2O_3 , a příp. i Fe_2O_3 . Optimální odolnosti k teplotním rázům a zabránění expanzi při výpalu je dosaženo, jestliže chromová ruda tvoří hrubou frakci směsí a magnezitový slínek jemnou (pod 0,2 mm). [1]

2.1.2.1 Dolomitové materiály

Základní surovinou je dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Po výpalu vzniká směs $\text{CaO} + \text{MgO}$, která je hydratována snadněji než MgO , ale mnohem méně než samotný CaO . Přesto zůstává sklon k hydrataci nevýhodou dolomitových výrobků. [1]

2.1.3 Volba žáruvzdorné vyzdívky

Volba druhu a kvality žáruvzdorných materiálů musí vždy respektovat technologický postup a je nutno hodnotit jejich následující vlastnosti:

- Žáruvzdornost a únosnost v žáru.
- Pórovitost
- Vysokou pevnost za normálních i vysokých teplot.
- Odolávat náhlým změnám teplot
- Musí odolávat interakcím strusky, kovu, příp. plynů. Nesmí docházet k vzájemným chemickým reakcím, případně k teplotním rozkladům žáruvzdorných materiálů [3].

2.2 Ocelářská struska

Účelem strusek při výrobě oceli je zejména absorbovat nežádoucí prvky, oddělit kov od atmosféry a tím zpomalit přechod plynů do kovu a zpomalit jeho oxidaci v otevřených pecích. V obloukových pecích strusky zlepšují hoření oblouků a napěněné strusky jsou používány pro zvýšení účinnosti přenosu tepla, ochrany stěn a víka před sáláním oblouků.

Podle chemického složení jsou strusky rozdělovány na zásadité a kyselé. Častěji se při výrobě oceli používají zásadité strusky, které umožňují odsíření a odfosfoření. Základní přísadou pro tvorbu zásadité strusky je oxid vápenatý – vápno (CaO). Oxid vápenatý má vysokou teplotu tavení. Pro snížení teploty tavení zásaditých strusek se používají tavidla, nejčastěji kazipec (CaF_2) a oxid hlinitý (Al_2O_3). Teplotu tavení oxidu vápenatého snižuje silně oxid železnatý. Obsah oxidu železnatého (FeO) se ve strusce během tavby v elektrické obloukové peci mění. Oxidační strusky obsahují cca 20% FeO , redukční méně než 3% FeO . Dále strusky obsahují oxidy z vyzdívky pece a sloučeniny, které vznikly přechodem některých prvků z oceli do strusky. Kyselé strusky obsahují jako základní složku oxid křemičitý (SiO_2). Při posuzování reakcí mezi struskou a kovem se předpokládá větší nebo menší disociace sloučenin obsažených ve strusce [4].

2.3 Vysokopecní struska

Jedním z vedlejších produktů vysokých pecí je i vysokopecní struska (VPS). Ta je přidávána k Portlandskému cementu za vzniku struskoportlandského a vysokopecního cementu. Rozdílem mezi oběma určuje převládající mechanismus tuhnutí. Z tohoto pohledu patří struskoportlandský cement k typu portlandského, kdežto vysokopecní cement s vysokým obsahem strusky lze zařadit spíše do kategorie cementů struskových, neboť portlandský cement zde má hlavně funkci látky vzbuzující tuhnutí strusky.

Zásadité vysokopecní strusky s vysokým obsahem skelné fáze mají hydraulické vlastnosti, které se aktivují teprve v přítomnosti tzv. budičů tuhnutí jako jsou sádrovec, vápno a také portlandský cement uvolněným Ca(OH)_2 . Tyto látky se ve vhodném poměru přimíchávají ke strusce. Účinek Ca(OH)_2 na tuhnutí lze vysvětlit tím, že roztok hydroxidu způsobuje rozklad skelné křemičitanové fáze strusky. Tím se vytvářejí podmínky pro tvorbu hydrosilikátů a hydroaluminátů podobných produktům protlandského cementu. Betony s přidavkem strusky se vyznačují podstatně nižšími pevnostmi v tlaku (měřeno po 28 dnech). Na druhou stranu například struskosíranové cementy odolávají síranovým vodám, mají malé smrštění a nízké hydratační teplo. Nevýhodou je pak nemožnost delšího skladování (pokles pevnosti) a špatná mrazuvzdornost betonu [1].

2.4 Popílek ve vztahu k geopolymérům

Tzv. úletový popílek je produktem tepláren a elektráren. Vzniká spalováním hnědého uhlí a jeho vlastnosti se značně liší podle jeho původu v běžném nebo fluidním spalování. Jeho přítomnost v betonu zapříčiňuje vysokou lepivost tzn. přilnavost betonové směsi, proto se z těchto důvodů takto obohacená betonová směs používá k renovaci betonových dílů. Popílek dále zvyšuje odolnost vůči působení vnějších klimatických vlivů a v neposlední řadě snižuje výrobní náklady.

Zajímavé je zejména použití v tzv. bezslínkových pojivových materiálech (úletový popílek z velkých spaloven uhlí), které jsou obecně nazývány geopolymery, místo mletého portlandského slínku s využitím dalších chemických látek jako aktivátorů (křemičitan sodný a hydroxid sodný). Za předpokladu dosažení určité teploty dojde k tepelné aktivaci všech komponent s výsledným efektem rychle tuhnoucích betonů, které obsahují sodné (draselné) složky [5].

2.5 Rozklad pevných vzorků a jejich převádění do roztoku

Bezchybné převedení tuhé fáze do roztoku představuje základní operaci, v níž se rozhoduje o přesnosti i správnosti dosažených výsledků. Celková reakce mezi rozpouštědlem a analyzovanou látkou zahrnuje řadu dílčích reakcí, kterými se vzorek rozpustí nebo převede do formy taveniny, za vývoje plyných zplodin. Rozpouštění má proběhnout v jedné operaci s minimálními časovými nároky a jeho technika musí splňovat tyto požadavky:

- Všechny přítomné tuhé fáze se úplně beze zbytku rozpustí a převedou se do vhodných forem z hlediska dalšího zpracování rozloženého vzorku.
- Způsob rozkladu se volí podle složení analyzovaného materiálu s ohledem na metodu finálního stanovení prvku tak, aby se zabránilo ztrátám ve formě těkavých sloučenin.
- Vzniklý roztok má být stabilní a nepodléhat změnám ani za delší časovou periodu.
- Roztok nesmí obsahovat koloidní částice ani nereaktivní hydrolytické zplodiny. V reakční směsi se nesmějí vytvořit obtížně rozpustné sloučeniny.
- K rozboru připravený analyt má mít iontovou sílu danou pouze použitými kyselinami. Může obsahovat pouze minimální množství neutrálních solí z použitých tavidel a minimum vnášených nečistot z rozkladných činidel, reakčních nádob a z laboratorní atmosféry.
- Hodnota slepého pokusu (blank) musí být nízká a málo variabilní.

Přes poměrně náročnou přípravu analytu z pevné fáze má roztoková analýza, ve srovnání s nedestruktivní přímou analýzou tuhé fáze zásadní výhody v ideální homogenitě kapalného prostředí. Připravený roztok ovšem v závislosti na čase reaguje se stěnami nádoby, což vede k uvolňování složek ze stěn nebo naopak k sorpci částic z roztoku na stěny.

Hmotnost navážky ovlivňuje nejen celý proces rozkladu, ale i spolehlivost dosažených výsledků rozboru. S klesající koncentrací hledané složky nebo prvkové asociace výrazně stoupají potíže s převáděním materiálu do roztoku. Vzhledem k mezi stanovitelnosti finální analytické metody a k požadavkům na zabezpečení homogenity analyzovaného materiálu se musí často zpracovat navážky o vysoké hmotnosti (desítky, výjimečně stovky gramů). To vede k nežádoucímu prodloužení reakční doby, ke zvýšení hmotnosti rozkladných činidel i ke kontaminaci reakční směsi z použitých činidel, nádob i z laboratorní atmosféry.

Podstatného urychlení procesu rozpouštění lze též docílit snížením velikosti zrna analyzovaného vzorku (pod 0,030 až na 0,010 mm). Styčná plocha tuhé látky s roztokem se zmenšením průměru částic řádově zvětší. Radikální snížení zrnitosti vede však ke zvýšenému riziku kontaminace při jeho přípravě, neboť roste možnost otěru z používané techniky přípravy vzorků. Nastávají i chemické změny přímo v analyzované látce (oxidace, těkání některých složek, dehydratace) [6].

2.5.1 Volba materiálů nádob pro rozklad

Volba nádoby vhodné pro rozklad závisí především na aplikované technice rozpouštění i na složení analyzovaného materiálu.

Rozkladná nádoba by měla nejen svým materiálem, ale i tvarem a objemem usnadnit rychlý převod tuhé látky do roztoku s minimálním množstvím činidel. Ve finální fázi mají vznikat čiré a stabilní roztoky. Základní, či zásobní roztoky, uchovávané v odměrných nádobách, slouží ke stanovení celého souboru prvků. Povrch i materiál odměrných nádob má být odolný vůči malým zbytkům agresivních rozkladných činidel. Proto např. zásobní roztok pro stanovení alkalických kovů, po destrukci silikátů kyselinou fluorovodíkovou, se obvykle uchovává v polypropylénových odměrných baňkách. Pro rozklad skel nacházejí nejširší použití kelímky a misky vyrobené z platiny a jejich slitin nebo z kyselinovzdorných fluoroplastů [6].

Tabulka č. 2: Přehled nádob vhodných pro rozklady [6]

nádoby	výhody	nevýhody
platina	Bod tání 1772°C; rezistentní materiál	Nesnáší taveniny alkalických hydroxidů
kovové zirkonium	Rezistence vůči kyselinám vyjma kyseliny fluorovodíkové; odolnost vůči peroxidu sodíku do teplot 600°C i vůči tavenině alkalických hydroxidů se silnými oxidanty	Malá stabilita materiálu v oxidační atmosféře;
kovový nikl	Práce s kyselinou fosforečnou a jejími deriváty; tavení s alkalickými hydroxidy	Tavenina peroxidu sodíku nádobu silně narušuje
stříbro	V tavenině alkalických hydroxidů nenastává koroze legováním železa do stěn nádob	bod tání 962°C
křemenné sklo	Nejmenší podíl nečistot; pro dlouhodobé uchovávání roztoků bez znatelné kontaminace; odolnost vůči kyselinám vyjma kyseliny fluorovodíkové a fluoridů;	Nevhodné k loužení tavenin alkalických hydroxidů a karbonátů; nelze použít kyselinu fluorovodíkovou a fluoridy
slinutý korund	Tavení s peroxidem sodným	Kelímky silně trpí korozí, do roztoku přecházejí až stovky miligramů hliníku
borosilikátové sklo	Vhodné k rozpouštění látek v roztocích kyseliny dusičné, chlorovodíkové, bromovodíkové, sírové i chloristé a v jejich oxidujících směsích; s rostoucím obsahem oxidu křemičitého ve skle (až 96% sklo typu Vycor) se zvyšuje rezistence vůči kyselým činidlům	Lze loužit taveniny alkalických hydroxidů i karbonátů ovšem za vzniku koroze na stěnách nádoby; kyselina fluorovodíková nádoby hladce rozpouští; zahřívání s kondenzovanými polyfosforečnými kyselinami - destrukce nádoby
plasty	Stěny PP (polypropylén) nepodléhají korozi působením kyselin chlorovodíkové ani fluorovodíkové; nádoby z PTFE (polytetrafluorethylen – teflon) odolnost prakticky vůči všem oxidačně působícím směsím kyselin; PTFE vyhříváné mikrovlnným polem bez uvolňování fluoridů; PTFE maximální použitelná teplota pro opakované tlakové rozpouštění je 220°C	Nízká teplotní odolnost PP do 130°C, PE ještě nižší, u PTFE je nevýhodou vnášení malých množství fluoridů do analytu působením jak alkalických roztoků, tak i kyselin a to zvláště za opakovaných tlakových rozkladů; při zvýšeném tlaku a teplotě nad 150°C roste plasticita PTFE a zvětšují se póry

2.5.2 Rozklady kyselinami v otevřeném systému

Roztoky kyselin patří k základním rozpouštědlům tuhých anorganických látek. Ideálním způsobem převádění tuhé látky do roztoku je takový způsob rozkladu, kdy se celý vzorek v reakční směsi beze zbytku rozpustí za vzniku produktů definovaného složení. U přírodních i syntetických látek, včetně přirozených skel, se však vždy nedaří rozpustit materiál v jedné operaci. Zůstává nerozložený podíl, který se musí zpracovat odlišnou technikou. Tyto jemně dispergované tuhé fáze lze snadno v reakční směsi přehlédnout. Navíc je obtížné jejich rozlišení od těžce rozpustných reakčních produktů. Nerozpustný zbytek se musí zpracovávat odlišnou technikou např. v mikrovlnném reaktoru, alkalickým oxidačním tavením, hydropyrolýzou atd. [6].

2.5.2.1 Rozklady kyselinou chlorovodíkovou

Kyselina chlorovodíková patří z hlediska disociace mezi silné kyseliny. Její nadbytek se dá z reakční směsi snadno vytěsnit a příslušné chloridy se mohou oxidací nebo odpařením s kyselinou o vyšším bodu varu převést na žádanou formu. V anorganické analýze se používá ve formě roztoků nebo par v otevřených nebo uzavřených systémech. S výjimkou chloridu stříbrného, rtuťného a thalného jsou její soli dobře rozpustné ve vodě. Při zahřívání působí kyselina chlorovodíková jako slabé redukční činidlo. Naproti tomu působením oxidantů (chlornanů, kyseliny dusičné nebo peroxidu vodíku) se uvolňuje plynný chlor, což umožňuje převedení do roztoku rezistentní prvky, jako je zlato a některé platinové kovy a též oxidaci sulfidů přes různé meziprodukty až na sulfáty.

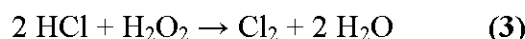
V analýze skel, sklářských surovin a obecně silikátů slouží zředěná kyselina chlorovodíková (HCl) též k rozpouštění hydroxidů a uhličitů, vyloučených po alkalickém karbonátovém tavení a též k úpravě podmínek vodných výluhů tavenin pro další operace. Snadno vytěsňuje kyselinu uhličitou z přirozených uhličitů alkalických zemin. Z krystalových modifikací uhličitánu vápenatého (CaCO_3) rychle reaguje kalcit i aragonit. Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) reaguje zřetelně pomaleji a dá se tak podle rychlosti rozpouštění orientačně odlišit od kalcitu. Rychlost rozpouštění magnezitu (MgCO_3) závisí též na jeho vzniku.

Zředěná HCl představuje ideální rozpouštědlo pro vyšší oxidy manganu za vzniku chloridu manganatého a volného chloru. Hydratované (limonitické) povlaky oxidů železa na křemenných zrnech ve sklářských píscích se snadno působením této kyseliny převedou na rozpustné železité soli. Naproti tomu bezvodé oxidy železité se ve zředěné kyselině rozpouštějí pozvolna. Příměsi těžkých minerálů železa, složitých oxidů spinelového typu ($\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$), zůstávají za stejných podmínek prakticky neatakované.

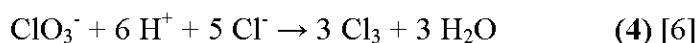
Gelovité oxidické formy se snadno převádějí na příslušné chloridy. Vyloučený silikagel působením koncentrované kyseliny přechází do roztoku ve formě molekulární disperze nebo koloidu. Obdobně se chová tento gel při postupném okyselování vodného výluhu alkalických tavenin skel i živoč. Hydratovaný oxid hlinitý se účinky kyseliny atakuje, celý proces je však blokován vytvořenými filmy chloridu hlinitého v mezifázi. Stačí parciální dehydratace a rozpustnost sloučenin $\text{AlO}(\text{OH})$ výrazně klesá. Zcela dehydratovaný, kompaktní, vysokoteplotně zpracovaný korund ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) zůstává ve své přirozené i syntetické formě působením této kyseliny neatakován. Podobně se chovají tetragonální oxidy IV. grupy periodického systému, oxidy titanu rutilové formy (TiO_2). Anatas stejného složení však pozvolna přechází do roztoku. Syntetický i přirozený baryt je prakticky zcela rezistentní. Čistý dihydrát sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tvoří ve zředěné kyselině snadno čirý roztok. Snížení rozpustnosti se projevuje u přirozeného bezvodého minerálu (anhydrit), jehož rozpuštění proběhne až pod refluxem.

Křemičitany těžkých kovů a vzácných zemin se opakovaným odpařováním s HCl rozpustí. Podobně se chovají minerály zeolitové skupiny a vápenaté silikáty se strukturou wollastonitu (CaSiO₃). Portlandské cementy (v podstatě trisilikáty vápenaté) se, na rozdíl od stejných produktů se zvýšeným obsahem hliníku, rozpustí. U živcových surovin, důležitých pro výrobu skla, se rozklad působením kyseliny chlorovodíkové nepoužívá.

Reakcí peroxidu vodíku s HCl se uvolňuje reaktivní chlor. Oxidační účinky směsi stoupají s rostoucí aciditou podle uvedeného reakčního schématu:

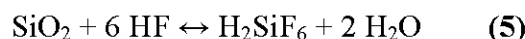


Podobně působí i přídavek alkalického chlorečnanu nebo jeho roztoku. Interakcí s HCl vzniká i zde nascentní chlor s vysokou reaktivitou:

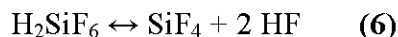


2.5.2.2 Rozklady kyselinou fluorovodíkovou

Kyselina fluorovodíková patří mezi slabé kyseliny. K rozkladu pevných látek většinou slouží její azeotropní směs (HF, 38,3%). Základní specifickou reakcí kyseliny fluorovodíkové, představuje rozpouštění oxidu křemičitého i silikátů. Reakce bývá uváděna ve zjednodušené formě rovnicí:



Vzniklá hexafluorokřemičitá kyselina se zahříváním rozloží na plynný fluorid křemičitý a fluorovodík:



Těkání fluoridu křemičitého nastane tehdy, až koncentrace kyseliny hexafluorokřemičité v roztoku vzroste na 36%. Stabilní, nízkoteplotní, trigonální modifikace, typu α – křemen, rychle reaguje s koncentrovanou HF zvláště při jemném zrnění materiálu. Reakci ovlivňuje i hydratace povrchové vrstvy preparátu a celkový obsah vody jako např. v tuhém hydrogelu – opálu. Rovněž vysokoteplotní polymorfní modifikace oxidu křemičitého, cristobalit a tridymit, podléhají s roztoky kyseliny fluorovodíkové rychlé destrukci. I když je HF v silikátové analýze hlavním rozpouštědlem, které působí destrukci silikátových struktur, probíhá obvykle rozklad za přítomnosti silné minerální kyseliny, jako je kyselina sírová, dusičná i chloristá. Doprovodné kyseliny mají urychlit proces rozkladu, vytěsnit fluoridové ionty, eventuálně rozložit další příměsi.

Aplikace kyseliny fluorovodíkové při rozboru tuhých materiálů vnáší do analytických operací i řadu komplikací, které se u ostatních silných anorganických kyselin neprojevují. Fluoridy blokují tvorbu komplexů řadou reakcí s organickými činidly. Za určitých podmínek se slučují s některými prvky za vzniku těkavých fluoridů nebo se vylučují jako těžce rozpustné jednoduché nebo komplexní fluoridy např. Ca, Mg, Al, Th, U (IV), a prvků vzácných zemin. Podobné komplikace představují i fluoridy obsažené v analyzované látce. [6].

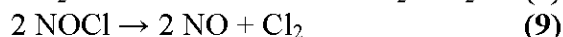
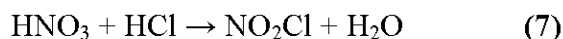
2.5.2.3 Rozklady kyselinou bromovodíkovou

Využití kyseliny bromovodíkové při rozkladu anorganických látek se ve srovnání s kyselinou chlorovodíkovou omezuje na specifické vlastnosti této kyseliny. Zvýšená stabilita bromidových komplexů umožňuje snadné převedení stopových množství zlata, zlatných i thallných iontů na aniontové bromozlatitany nebo thallitany, zvláště cenné pro separaci uvedených kovů [6].

2.5.2.4 Rozklady kyselinou dusičnou

Kyselina dusičná (HNO_3) představuje činidlo s vysokým oxidačním potenciálem. Uplatňuje se v horninové silikátové analýze, při rozboru skel i sklářských surovin. Na rozdíl od kyseliny chlorovodíkové je snadno dostupná ve formě koncentrovaných roztoků (67,2%). Redukční produkty tvoří plyny a roztoky např. oxid dusnatý s kyselinu dusitou. Oxid dusnatý se na vzduchu snadno oxiduje na dusičitý a dimerizuje na N_2O_4 .

Zředěná kyselina dusičná se uplatnila při orientační zkoušce ryzosti slitin zlata. Avšak hlavní úlohu pro chemii zlata, platiny i palladia má její směs s koncentrovanou HCl , v objemovém poměru (1 + 3) s vysokým oxidačním potenciálem. Je označována jako lučavka královská – aqua regia (AR):



Komplikovaný reakční průběh nevystihují zcela přesně uvedené rovnice, neboť vzniká celá řada nestabilních meziproduktů. Aktivními složkami systému jsou nascentní chlor a nitrosylchlorid. Obrácený poměr obou kyselin se označuje jako „obrácená“ nebo Leffortova lučavka. Osvědčila se pro kvantitativní oxidaci sulfidů až na sírany, aniž vznikají těkavé meziprodukty nebo elementární síra (pouze za studena) [6].

2.5.2.5 Rozklady kyselinou chloristou

Kyselina chloristá je z hlediska disociace označována jako nejsilnější ze všech anorganických kyselin. Je zcela disociována i v koncentraci 4 mol.l^{-1} , prakticky bez komplexotvorných tendencí. Její mimořádné oxidační schopnosti úzce souvisí s koncentrací a teplotou a to přímo úměrně. Všechny chloristany se ve vodě rozpouštějí. K rozpouštění se nejlépe osvědčilo platinové nebo křemenné nádobí, ale běžně se pracuje i s teflonovými miskami. Stěny nádob ze skelného uhlíku se odpařováním s kyselinou chloristou silně korodují. Horká koncentrovaná kyselina intenzivně oxiduje organické látky. Reakce často proběhne explozivně. Rovněž zahřívání v přítomnosti kyseliny sírové vede k zesílení oxidačních účinků kyseliny chloristé (dehydratace zvýší koncentraci HClO_4 nad 72,4 % což odpovídá její azeotropní směsi s vodou). Při prodloužené reakční době a nekontrolovaných podmínkách odpařování, silně vzroste její tendence k bouřlivým až explozivním reakcím.

Při rozboru anorganických materiálů, včetně skla i jeho surovin slouží kyselina chloristá též jako dehydratační činidlo k vyloučení gelu kyseliny křemičité. Kyselina chloristá snadno rozkládá přirozené uhličitany – kalcity, dolomity, i magnezity, aniž tvoří nerozpustné soli. Nerozložený podíl se obvykle skládá z křemene, jílových minerálů, někdy i s výraznou příměsí uhlikatých látek. Rozpouštění se proto usnadňuje přidávkem kyseliny dusičné [6].

2.5.2.6 Rozklady kyselinou sírovou

Kyselina sírová se aplikuje nejčastěji ve směsích s kyselinou dusičnou, chloristou nebo fluorovodíkovou i s různými oxidanty nebo se solemi alkalických kovů. Z hlediska disociace patří mezi silné kyseliny pouze v prvním disociačním stupni. S ionty alkalických zemin vznikají těžce rozpustné soli. Ve srovnání s kyselinou chloristou jsou její oxidační účinky nesrovnatelně menší a projevují se pouze za varu koncentrované kyseliny. Kyselina se redukuje až na oxid siřičitý, elementární síru nebo sulfan podle složení oxidové látky. V analytické praxi se uplatnila zejména v kombinaci s kyselinou chloristou, při nekontrolovaných podmínkách, může vést až k tvorbě bezvodé kyseliny chloristé a k explozivní reakci. Přídavek alkalického nebo amonného síranu zvýší bod varu kyseliny sírové až o 70 °C, tím se proces rozkladu urychlí a též se zvýší oxidační účinky kyseliny. Některé syntetické oxidy se působením kyseliny sírové převádějí do roztoku [6].

2.5.2.7 Rozklady kyselinou fosforečnou

Při rozpouštění tuhých fází vytěsňuje kyselina fosforečná z reakční směsi těkavé kyseliny i jejich zbytky. Nadbytek kyseliny fosforečné se nedá odstranit odpařením roztoku, při zahřívání se reakční směs průběžně obohacuje oxidem fosforečným. Produkt konečné dehydratace – oxid fosforečný sublimuje za normálního atmosférického tlaku při 358,9 °C. Obvykle se kyselina dodává ve formě 70 – 85% roztoku a v čistotě nedostačující k náročným rozborům. Obsahuje jako hlavní nečistoty křemík a sodík (vyloučený z nádob) a podle užití výrobní technologie též pravidelně vápník a fluoridy. Ve srovnání s popsány anorganickými kyselinami působí jako středně silná kyselina pouze ve svém prvním disociačním stupni. I v silně kyselém prostředí tvoří s řadou iontů stabilní sloučeniny. Nemá oxidační vlastnosti.

Křemenné nádoby narušuje kyselina fosforečná více než ostatní minerální kyseliny, kromě HF. Povrch chemického skla se pokrývá bílou vrstvou reakčních produktů a nádoby slouží jen pro krátkodobé použití. Vyšší odolnost má vysoce křemičité sklo typu Vycor..

Kyselina fosforečná podhodnocuje stanovení alkalických zemin metodou atomové absorpční spektrometrie. Při aplikaci plazmové spektrometrie ovlivňuje vysoká viskozita roztoku transport aerosolu do plamene a tím se snižuje intenzita příslušných spektrálních linií, jako například při analýze optických vláken a surovin pro jejich výrobu. Proto rozhodujícím faktorem pro využití kyseliny fosforečné jako rozpouštědla anorganických látek je způsob dalšího zpracování reakční směsi.

. Horká kyselina atakuje křemen v minimální míře. Protože řada silikátů se za stejných podmínek převádí do roztoku, slouží toto rozpouštědlo k fázové analýze obsahu křemene vedle silikátů. Silikáty se rozpouštějí za vzniku amorfni, gelovité formy kyseliny křemičité nebo dokonce přecházejí do pravého roztoku. I když většina amorfni forem oxidu křemičitého se v horké kyselině rozpustí, některé formy opálu reagují pozvolna. Snadno se rozpustí přirozená i syntetická skla, živce a další silikáty i jílové vrstevnaté minerály ze skupiny kaolinitu. Naproti tomu zirkon, některé pyroxény i amfiboly zůstávají nerozloženy.

Působením orthofosforečné kyseliny, ve směsi s kyselinou sírovou (1 + 1), lze převést do roztoku i α – oxid hlinitý. Při 300 °C nepřekračuje potřebná reakční doba 30 min. Rozpouštějí se jak monokrystaly, tak i polykrystalické preparáty jako syntetické rubíny a safíry, ve směsi s kyselinou sírovou a HF i vysoce čistý mullit. V otevřeném systému vzdoruje ataku α – oxid hlinitý kromě kyseliny fosforečné všem minerálním kyselinám [6].

2.5.3 Rozklady v uzavřeném systému

Přímé nedestruktivní analytické metody nepostačují v celém prvkovém i koncentračním rozsahu splnit všechny náročné požadavky na stanovení minoritních nebo stopových složek v tuhých látkách. Pro tyto účely byly vyvinuty rozkladné techniky v uzavřeném systému tzv. „tlakové rozklady“ [6].

2.5.3.1 Rozklady roztoky kyselin

Zavedení tlakových rozkladů kyselinami představovalo nejen zjednodušení procesu rozpouštění rezistentních tuhých fází, ale i zjednodušení průběhu celé analýzy. Za zvýšeného tlaku podstatně stoupá bod varu kyselin a tím i jejich agresivní rozkladný účinek. Z uvedených halogenovodíkových kyselin se s rostoucím tlakem rychle zvyšuje bod varu zejména u HCl. Nádoby pro tlakové rozklady tzv. autoklávy se skládají z vnějšího kovového a vnitřního plastového (PTFE) obalu. Vnitřní obal se vyznačuje minimální reaktivností ve styku s koncentrovanými roztoky kyselin i zásad za teplot vyšších než 150 °C. Maximální přípustná teplota při opakovaném užívání tlakových nádob nepřesahuje 240 °C, výjimečně lze krátkodobě vystavit expozici i při 270 °C [6].

2.5.3.2 Rozklady parami kyselin

Rozklady anorganických látek parami kyselin se uplatňují při stanovení stopových prvků v technicky důležitých materiálech vysoké čistoty, kde ani tlakové rozklady roztoky kyselin nesplňují nároky kladené na množství nečistot.

Na rozdíl od tlakového rozkladu roztoky kyselin se musí zvolit k rozpouštění takové podmínky kdy nedochází interakcí materiálu s parami rozpouštědel k tvorbě těkavých sloučenin analyzovaných prvků. Dno teflonové válcové nádoby se rozdělí na 2 až 4 přepážky, které představují navzájem izolované zásobníky pro roztoky kyselin. Při zahřívání stoupají páry kolem kruhové teflonové desky s analyzovanými vzorky, naváženými v malých teflonových miskách. Deska je položena na zmíněné přepážky nad úrovní hladiny roztoku v zásobnících. Celá nádobka se uzavře teflonovým víkem a utěsní kovovým pláštěm [6].

2.5.3.3 Rozklad v zatavených ampulích

Rozklad v zatavených ampulích patří mezi nejstarší způsoby tlakových rozkladů. Vhodný materiál nádobek představují 2 – 5 mm silnostěnné ampule z borosilikátového skla typu Pyrex nebo křemičitého skla typu Vycor. Pro náročné analýzy se též používá křemenné sklo, které kyseliny méně atakují než borosilikátové sklo. Maximální reakční teploty dosahují 300 – 350 °C, výjimečně však překračují i 400 °C. Volně ložené ampule mohou být bezpečně zahřívány až do dosažení vnitřního tlaku 0,2 MPa [6].

2.5.3.4 Rozklady působením mikrovln

Mikrovlnným zářením se nazývá elektromagnetické vlnění ve frekvenční oblasti 300 MHz – 300 GHz. Ohřev materiálu je založen na absorpci mikrovln tuhou nebo kapalnou látkou. Ztráta mikrovlnné energie (absorpci) se přeměňuje při průniku vzorkem v teplo. Hloubku průniku materiálu charakterizuje hodnota, kdy se mikrovlnná energie sníží na polovinu. Pro vodu činí tato hodnota za obvyklých podmínek přibližně 2,5 cm. Množství transportované mikrovlnné energie pohlcené roztokem při dané frekvenci závisí nejen na složení analytu, tvaru a materiálu rozkladných nádob, ale též na jejich rozmístění ve vnitřním prostoru (rezonátoru) pece. Mikrovlnná energie není v dutině pece rovnoměrně rozdělena a odrazy od stěn vznikají tzv. horká místa (hot spots). Z těchto důvodů se rozkladné nádoby vkládají do otvorů na otočném nosiči z polypropylénu. Vzhledem k vlastnostem mikrovlnného záření nelze používat zařízení obvyklé u klasických rozkladů, s reakčními nádobkami uzavřenými do těsnícího kovového pláště. Jako materiál pláště nelze používat ani

skelný uhlík. Jako vhodné se jeví nádoby z teflonu TFM (tetrafluoromethoxyl) jež umožňují práci v teplotním intervalu 260 – 340 °C. Pro teploty nad 300 °C se dá pracovat i v silnostěnných křemenných zkumavkách utěsněných teflonovou vložkou nebo vložených do vnitřní reakční nádoby. K rozkladu nejčastěji slouží anorganické kyseliny, nutná reakční doba zřídka překračuje 1 hodinu. Dosahuje se teplota i nad 300 °C a tlak více než 10 MPa. [6]

2.5.4 Rozklady tavením

Tavení představuje hluboký zásah do struktury analyzovaného materiálu. Ve srovnání s původní látkou vznikají nové fáze s odlišným složením i strukturou, rozpustné ve vodě nebo snadno rozložitelné kyselinami. Podle rozpustnosti v tavenině postupně při ochlazení krystalizují jednotlivé nově vytvořené sloučeniny. Utuhlá tavenina tedy nepředstavuje homogenní hmotu.

Celý postup má představovat univerzální způsob rozkladu bez ohledu na výchozí fázové i prvkové složení materiálu. Pro moderní spektrometrické metody (AAS, ICP – OES) je však tavení spojeno s řadou obtíží:

- Získané roztoky mají vysokou iontovou sílu, tvořenou převážně solemi alkalických kovů. Jejich zvýšená koncentrace ovlivňuje přísun aerosolu do plazmatu nebo do plamene a též i disociační rovnováhy v plameni.
- Roztoky, připravené rozpouštěním tavenin, se většinou musí před analýzou silně zředit. Ve srovnání s roztoky o nízké iontové síle bývá nepříznivě ovlivněna mez stanovitelnosti pro jednotlivé prvky.
- Ve srovnání s velmi čistými kyselinami nedosahují tavidla potřebné čistoty. Za vysokých teplot (400 – 1200 °C) reaktivní taveniny korodují stěny nádob. Dochází k výměnným reakcím hlavních i stopových složek mezi stěnami nádoby a taveninou. Produkty koroze mají v některých případech specifické sorpční účinky. Nekontrolovatelně kolísá hodnota slepého pokusu.

Vzhledem k chování taveniny i její reakci s analyzovanou látkou se kyslíkatá tavidla rozděluje na bazická, neutrální nebo kyselá a podle účinků na oxidační nebo redukční. Nejkyselejší tavidlo představuje alkalický disíran, naopak silně bazicky působí roztavený hydroxid sodný. Klasifikace z hlediska oxidačně – redukčních účinků je následující. Z kyselých oxidačních kyslíkatých tavidel se osvědčil zejména peroxodisíran. Jako silně oxidační bazická tavidla slouží peroxidy alkalických kovů a výjimečně též barya. Redukčně působí v tavenině uhlík, kovový zinek nebo sodík a v některých případech i elementární síra.

Během rozkladu silikátů tavením s uhličitánem sodným uniká z taveniny oxid uhličitý a tím stoupá její bazicita. Oxid křemičitý působí naopak jako antibáze, tj. akceptor anionů O^{2-} . Z tohoto hlediska se dá vysvětlit i rezistence křemene ke kyselým tavidlům typu alkalických disíranů, při jejichž použití jako tavidla lze použít křemenné nádoby. Toto pravidlo se však osvědčilo zejména k rozpouštění bazického oxidu titaničitého nebo železitého. Naopak křemen se snadno převádí do roztoku alkalickými tavidly, jako jsou alkalické uhličitany nebo hydroxidy. [6]

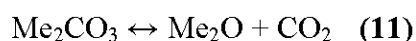
2.5.4.1 Tavení s alkalickými uhličitany

Tavení s alkalickými karbonáty patří v silikátové analýze k nejstarším způsobům rozkladu. Tato tavidla se osvědčila zvláště při rozborech materiálů s vysokým obsahem oxidu křemičitého, především skel, silikátových hornin i minerálů. Jako tavidla se nejčastěji používají uhličitan sodný nebo sodno-draselný, zřídka též čistý uhličitan draselný

Tabulka č. 10: *Body tání vybraných tavidel* [6]

Sloučenina	Bod tání [°C]
Li ₂ CO ₃	730
Na ₂ CO ₃	851
K ₂ CO ₃	890
NaKCO ₃	712
Cs ₂ CO ₃	610
LiOH	473
NaOH	320
KOH	360 - 404
Na ₂ O ₂	495
K ₂ O ₂	380
B ₂ O ₃	580
Na ₂ B ₄ O ₇	741
Na ₂ SO ₄	884
K ₂ SO ₄	1074

Při termickém rozkladu se uvolňuje alkalický oxid a oxid uhličitý podle reakce:



Tepelná stabilita tavidla ovlivňuje nejen volbu nádob, ale i efektivitu celého procesu. Uvolněný alkalický oxid – jako reaktivní složka – zvyšuje korozi obvykle používaných platinových kelímků. Koroze se též zvyšuje s rostoucí teplotou taveniny i dobou rozkladu. Při zvýšeném podílu oxidantů se tavení provádí v niklových kelímcích nebo miskách. [6]

2.5.4.2 Tavení s alkalickými hydroxidy

Alkalické hydroxidy patří mezi tavidla s nízkými body tání. Jsou hygroskopické a vždy proto obsahují proměnlivá množství vody i alkalických uhličitů. Tyto příměsi snižují body tání. Ačkoliv účinky roztaveného hydroxidu sodného a draselného jsou si navzájem podobné, jako reaktivnější se jeví hydroxid draselný. V kombinaci surčitými typy průmyslových produktů (například nitridu křemíku) slouží jako tavidlo též hydroxid lithný. Rozklad materiálu v roztavených hydroxidech probíhá, ve srovnání s alkalickými uhličitany velmi rychle při teplotách nižších než 650 °C. Používají se niklové misky nebo kelímky. Naopak tavení v platinových nádobách i při teplotách nižších jak 400 °C spolu s roztaveným KOH vede ke značným hmotnostním ztrátám platinových nádob.

Vychladlá tavenina se rychle vyluhuje vodou a rozpadá. Sraženina hydroxidu se odděluje od vodného výluhu taveniny centrifugací a dá se snadno převést do roztoku působením kyselin. Tavení s alkalickými hydroxidy se užívá v analytické praxi obvykle k rozkladu materiálů s vysokým obsahem kyselinotvorných a amfoterních sloučenin. Křemen v tavenině rychle reaguje a tvoří ve vodě rozpustný alkalický silikát v reaktivní monomerní formě. Nízké navážky jemně rozetřeného α – oxidu hlinitého i korundu, stejně i syntetického rutilu, se roztaveným KOH rozloží a převedou do roztoku. [6]

2.5.4.3 Tavení s peroxidem sodným

Peroxid sodný patří k nejúčinnějším alkalickým tavidlům, která současně působí jako mimořádně silné oxidační činidlo. Ve vodném roztoku se rozkládá za tvorby peroxidu vodíku a alkalického hydroxidu. Varem roztoku po dobu 10 – 20 minut se peroxidické sloučeniny rozloží. Omezení při jeho aplikaci spočívají zejména v nedostatečné čistotě tavidla a v silné korozi všech druhů nádob roztaveným peroxidem. [6]

2.5.4.4 Rozklady tavením s boritany a oxidem boritým

Boritany představují tavidla se specifickými vlastnostmi, která nemají oxidační účinky. Tetraboritan sodný (borax) se v čisté formě používá pouze ojediněle, ve směsi s alkalickými uhličitany se borax jako tavidlo osvědčil k úplné destrukci a k následnému rozpouštění korundu, spinelů i řady dalších složitých oxidických sloučenin. [6]

2.5.4.5 Tavení s alkalickými disírany

Nejrozsáhlejší využití dosáhla tavidla disíranů sodného a draselného připravená z příslušných hydrogensíranů. Disírany se řadí mezi silně kyselé tavidla a do laboratorů jsou dodávána většinou ve formě hydrogensíranů, které dehydratací přecházejí na aktivní disíran. Taveniny disíranů se vyznačují nepříliš výraznými oxidačními vlastnostmi.

.Překvapující reaktivitu jeví disírany při rozkladu extrémně rezistentních oxidů a silikátů hlinitých, které odolávají účinkům kyselin i za zvýšeného tlaku a teploty. Tavidlo snadno převede hydratované oxidy hlinité z bauxitických surovin do roztoku. Rovněž α – oxid hlinitý, tepelně upravený při 1200 °C, se dá působením desetinásobku tavidla bez obtíží rozložit. [6]

2.6 Atomová emisní spektrometrie

Emisní atomová spektrometrie (AES, nebo také optická emisní spektrometrie OES) je založena na sledování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu. V analýze jsou využívány pouze tzv. analytické čáry. To jsou vybrané nejintenzivnější čáry spektra daného prvku, které jsou minimálně ovlivněny jinými prvky. Klesá-li ve vzorku koncentrace prvku, mizí ze spektra čáry málo intenzivní. Nakonec zůstávají jako poslední čáry ty nejintenzivnější, z nichž se volí analytické. Vlnové délky těchto čar jsou tabelovány. Princip kvalitativní analýzy spočívá v identifikaci spektrálních čar vzorku, kdežto kvantitativní analýza využívá toho, že intenzita určité čáry je úměrná počtu atomů prvku v plazmě a závisí na její teplotě.

Atomový emisní spektrometr se skládá z budicího zdroje, optického spektrometru a elektroniky s výpočetním systémem. [7]

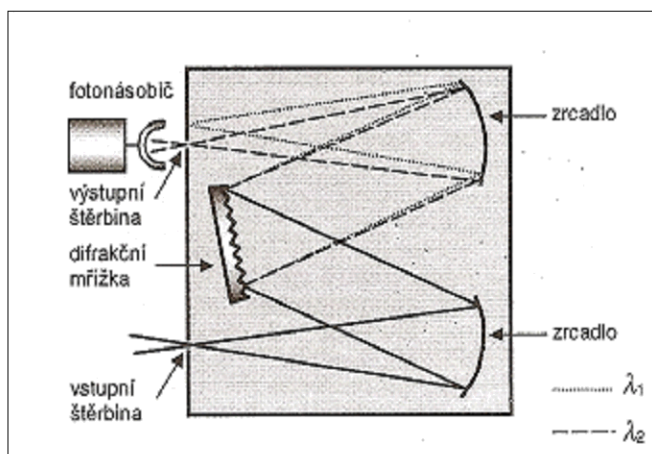
Účelem budicího zdroje je dodávat energii potřebnou pro vyvolání emise záření atomy vzorku. Vzorek se převádí z tuhé fáze nebo roztoku do plynné fáze, ve které nastane atomizace a excitace elektronů. Zdroje mohou být jiskrové, obloukové nebo (v této práci využitě) plazmové.

Používá se indukčně vázaný plazmový výboj (*Inductively Coupled Plasma* – ICP). Plazma vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí indukční cívky v prostředí argonu a jeho teplota je až 10 000 K. Do něj je vnášen aerosol roztoku vzorku v argonu. Plazmový hořák je z taveného křemene a je chlazen argonem nebo dusíkem. Je dnes nejrozšířenějším zdrojem.

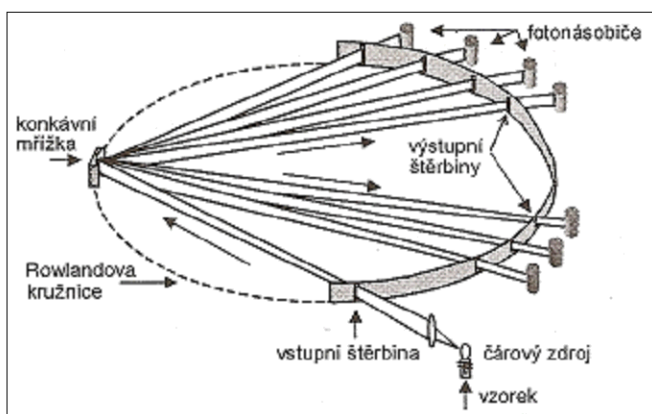
Účelem spektrometru je rozkládat záření budicího zdroje na jednotlivé spektrální čáry a měřit jejich intenzitu. Vstupní štěrba je široká asi 1 μm a omezuje šířku vstupujícího záření. Úpravou její polohy se provádí její přesné nastavení nebo korekce nastavení spektrometru (např. při změnách teploty) tzv. profilace. Provádí se tak, aby výstupní štěrba propouštěla maximum záření. Mřížka je zhotovena z keramického materiálu Zerodur, který má téměř nulový koeficient tepelné roztažnosti. Záření jednotlivých vlnových délek dopadá na výstupní šterbinu. Intenzita záření je měřena fotonásobičem za výstupní šterbinou.

Změnu vlnové délky u konstrukce Czerny-Turner (obr. č. 12) provádíme nakláněním mřížky. Jinou možností je umístění vstupní šterbiny, výstupní šterbiny a mřížky na Rowlandově kružnici konstrukce Paschen-Runge (obr. č. 13). Většího oddělení spektrálních čar dosáhneme buď zvýšením počtu vrypů na mřížce, nebo zvětšením průměru Rollandovy kružnice, ovšem za poklesu intenzity čar a tím i citlivosti.

Simultánní optické emisní spektrometry (kvantometry) měří současně několik vybraných spektrálních čar. Obsahují tolik výstupních štěrbin nastavitelných na spektrální čáry prvků a tolik fotonásobičů, kolik prvků na spektrometru chceme měřit. Místo o monochromátoru hovoříme o polychromátoru. Můžeme měřit až několik desítek prvků najednou. [7]



Obr. č. 12: Schéma sekvenčního optického spektrometru (konstrukce monochromátoru Czerny – Turner) [7]

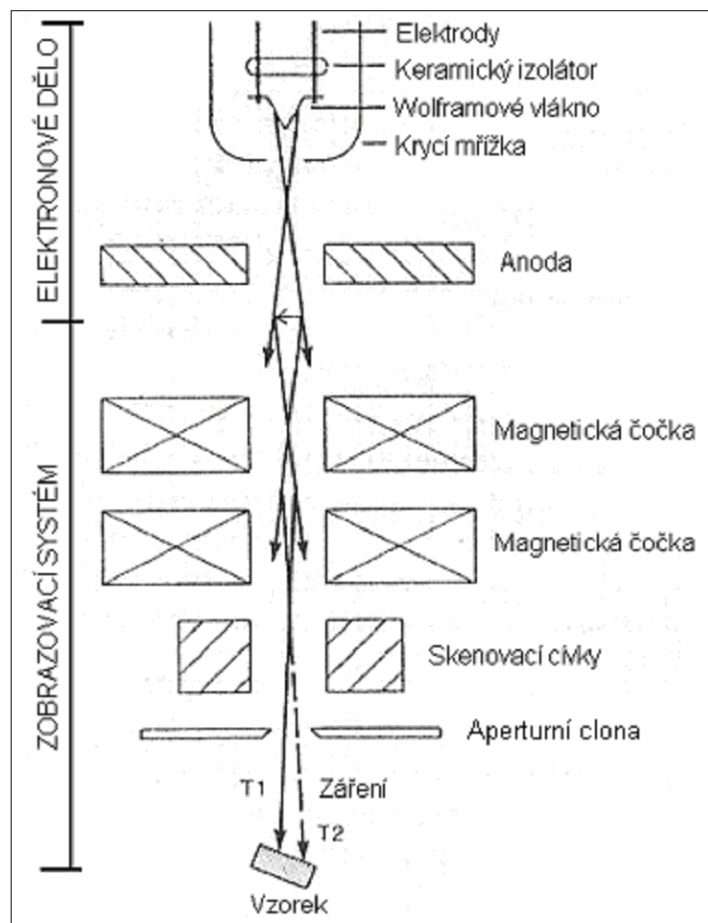


Obr. 13: Schéma simultánního optického emisního spektrometru [7] (konstrukce Paschen – Runge)

2.7 Rastrovací elektronový mikroskop

Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning electron microscope, dále jen SEM) má jedinečné možnosti v analýze povrchů. Je analogií optického mikroskopu, který utváří obraz vzorku pomocí světla odraženého od jeho povrchu, zatímco SEM používá ke zobrazování elektronů. Výhodou elektronového mikroskopu je právě použití elektronového záření, které se vyznačuje kratší vlnovou délkou než mají fotony, což umožňuje lepší rozlišovací schopnosti. U elektronových mikroskopů se vlnové délky vyzařovaných elektronů pohybují v řádech setin nanometrů, což jim umožňuje teoreticky přesáhnout zvětšení 800 000x. Takové zvětšení je ovšem omezoováno přístrojovými parametry a proto se v praxi běžně používají (SEM) se zvětšením okolo 75 000x.

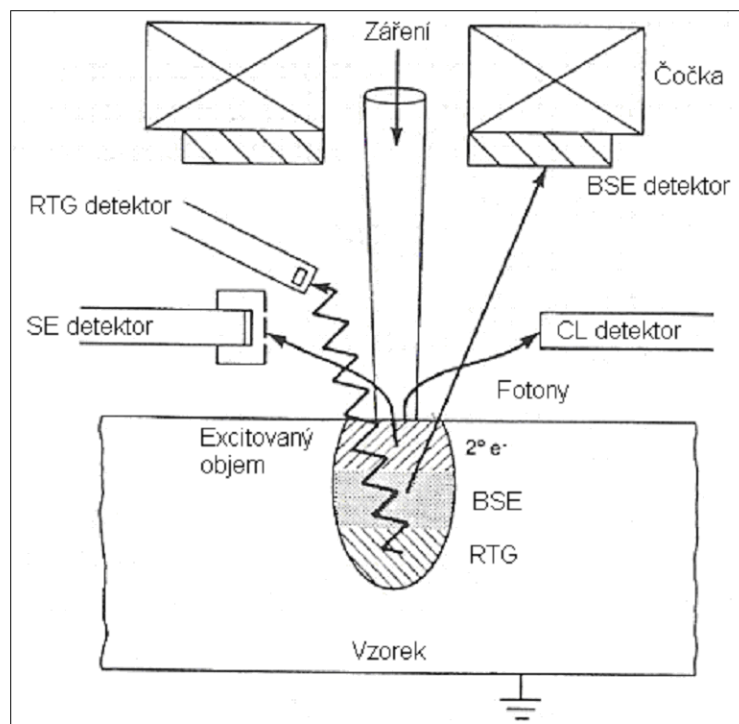
Ozařovací systém zahrnuje elektronové dělo a několik magnetických čoček, které slouží k seřízení koherentního záření elektronů, které je zaměřeno na vzorek, obr. 14. [8]



Obr. 14: Schéma principu ozařování SEM [8]

Průměr elektronového záření vzniklého v elektronovém děle je zhruba 2,5 až 5 mikrometrů. Potřebám efektivního sondování musí být tento průměr zmenšen až na hranici přibližně 10 nanometrů pomocí řady magnetických čoček obr. 5. Průměr záření je uváděn jako velikost stopy a je jedním z nejdůležitějších parametrů pro zobrazování SEM. Platí že, čím menší je jeho velikost, tím větší je výsledné rozlišení. Pokud je velikost stopy nadměrně velká, na monitoru nebo snímku se objevují jasné pruhy, nebo záblesky. Tento nežádoucí jev vzniká, když vzorek není uzemněn a akumuluje se v něm negativní náboj. Tyto rušivé vlivy se minimalizují, popř. eliminují u vzorků nevodivých pokrytím tenkou vrstvou vodivého kovu nebo uhlíku.

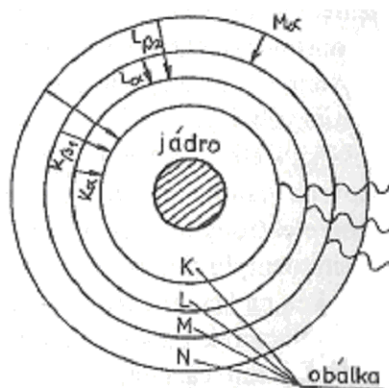
SEM je obvykle propojen s obrazovkou prostřednictvím níž je neustále zaznamenáván obraz. Součástí je i počítač díky čemuž je možno vyhodnocovat naměřená data a dále je distribuovat. [8]



Obr. 15: Schéma detekce sekundárního záření [8].

Vzorek uvolňuje různé signály, které vznikají z interakce s primárním zářením, obr. 15. Zpravidla nastávají dva typy srážek a to elastické (elektron – jádro), nebo neelastické (elektron – elektron) srážky primárního záření elektronů s atomy vzorku. Elastické srážky vedou ke vzniku tzv. zpětně rozptýlených elektronů (BSE), které poskytují topografické vlastnosti a zejména informace o složení vzorku. Kovy s vyšším protonovým číslem poskytují větší počet BSE. Světlé plochy jsou charakteristické vyšším číslem BSE, potažmo protonovým číslem Z , než tmavé oblasti. Nepružné (neelastické) srážky dodávají energii elektronům uvnitř vzorku. Tyto opouští atom jako tzv. sekundární elektrony (SE) s mnohem nižší energií než elektrony primárního svazku a následuje kaskádovité zaplnění jimi uvolněných orbitalů elektrony z vyšších hladin, čímž vzniká charakteristické RTG záření.

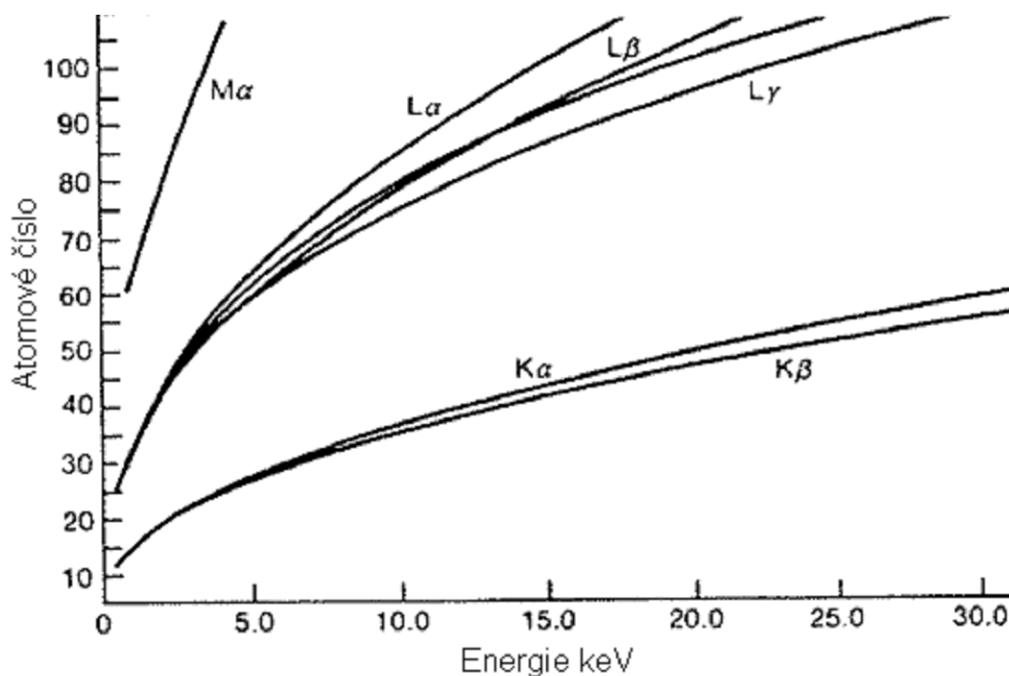
Měřením kterékoliv energie nebo vlnové délky pomocí RTG detektoru, respektive energeticky či vlnově disperzním spektrometrem, je možno identifikovat daný prvek. Označení elektronových vrstev K, L, M, N a přechodů α a β znázorňuje obr. 16.



Obr. 16: Typy přechodů elektronů při vzniku RTG záření [9].

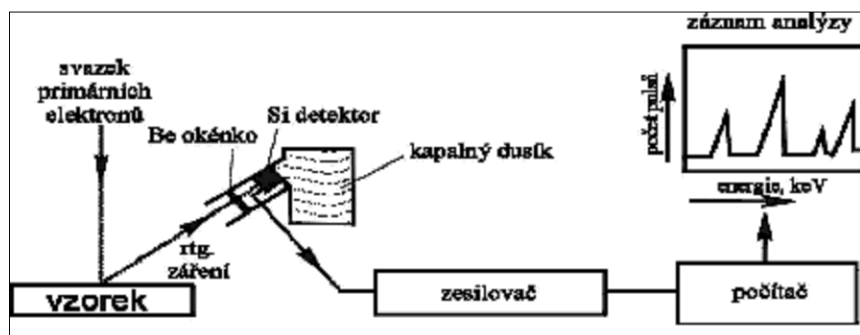
2.8 Rentgenová mikroanalýza

Existují dva základní typy RTG mikroanalýzy ve spojení s elektronovým mikroskopem a to EDS (energy dispersive X – ray analysis) a WDS (wavelength – dispersive spectroscopy). V současnosti jsou ve spojitosti s SEM rozšířenější EDS. Charakteristická záření korespondují s atomovými čísly jednotlivých prvků (obr. 17). [8]



Obr. 17: Graf závislosti energie charakteristických RTG čar na atomovém čísle [8].

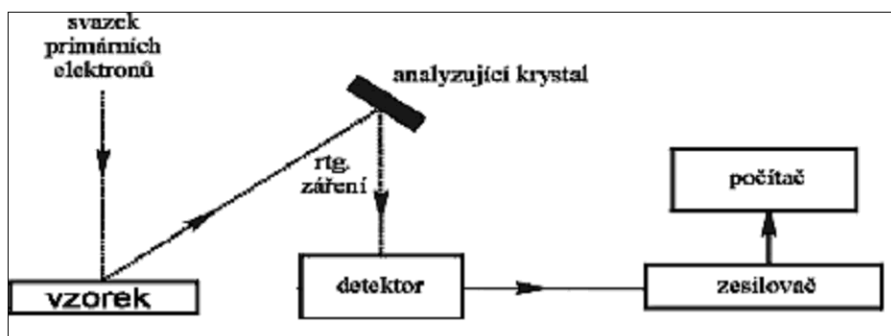
Rozdíl v detekci mezi jednotlivými moduly EDS a WDS je následující. Jak je patrné z obr. č. 18, EDX detektor měří energii RTG kvant. Ta je přeměněna v monokrystalu Si dopovaným lithiem na elektrický náboj který je následně zesílen a vyhodnocen v PC. Výhodou této detekce je že, lze detekovat všechny prvky dohromady což umožňuje velmi rychlou analýzu. Lze rovněž provádět mikroanalýzu bez použití standardů tzv.- ZAF metodou. Přesnost kolísá kolem 0,5%at v závislosti na materiálu s tím, že anorganické materiály mohou vykazovat až řádově vyšší chybu. Možnou nevýhodou je chlazení detektoru tekutým dusíkem (- 196°C) spolu s nemožností detekce prvků s Z nižším než 5 což odpovídá boru. [10]



Obr. č. 18: Schéma principu EDS detekce [10]

Naproti tomu WDS detektor sestává z krystalu, na jehož rovinách dochází k difrakci podle vlnové délky. Z toho vyplývá potřeba měnit analyzující krystal popř. natáčet se vzorkem – detekce různých prvků (viz obr. č. 19). Je tedy možno stanovovat souběžně pouze tolik prvků, kolik je detektorů (obvykle 3 až 5). Odpadá potřeba chlazení tekutým dusíkem, ovšem tato

metoda je velmi pracná a časově náročná (až hodiny). Tato metoda vyžaduje přípravu standardů. Detekovat lze prvky s Z do 5 a to až při přesnosti cca 0,01%at.



Obr. č. 19: Schéma principu WDS detekce [10]

Daná vrstva bude excitována pouze za okolností překonání vazebné energie urychlovacím napětím, které se u běžných mikroskopů pohybují v rozsahu 0,7 až 30 keV. EDS jsou schopny analyzovat RTG záření v rozsahu 0,7 až 20 keV. [10] Spektra jednotlivých prvků jsou tabelovány. Do tabulky č. 18 byly vybrány některé prvky v souvislosti s experimentální částí.

Tab. 20: Spektrální čáry některých prvků [11]

Spektrální čáry [Kev]					
prvky	K α 1	K α 2	K β 1	L α 1	L β 1
Al	1,487	-	1,557	-	-
Ca	3,692	3,688	4,013	0,341	0,345
Fe	6,404	6,391	7,057	0,705	0,719
Mg	1,254	-	1,302	-	-
O	0,525	-	-	-	-
Si	1,740	1,739	1,826	-	-

2.8.1 Kvalitativní EDS

Hloubková informace zahrnuje značný objem pod povrchem vzorku a velké množství RTG pochází z nejhlubší oblasti excitovaného objemu. Prostorové rozlišení může být zvýšeno snižováním urychlujícího napětí a velikostí stopy. Vysoká napětí jsou žádoucí u prvků s vysokou atomovou hmotností, zatímco nízká napětí jsou vhodná zejména u prvků s atomovou hmotností nízkou.

RTG data jsou zobrazována jako spektra, profily podél zvolené přímky na povrchu vzorku (linescan) či RTG mapy. Každý pík je identifikován odečtením charakteristické energie. Ty jsou pak srovnávány s tabelovanými RTG energiemi a na tomto základě jsou identifikovány přítomné prvky. Po identifikaci nejintenzivnějších píků následuje rozbor píků menší intenzity stejným způsobem. Problém může nastat při identifikaci a vyhodnocení píků, jejichž poloha (keV) je velmi blízká. Dochází k tzv. konvoluci píků, kdy se oba gaussovske profily superponují za vzniku obecně složitější křivky. [8]

2.8.2 Kvantitativní EDS

Kvantitativní analýza pracuje na principu hodnocení intenzit různých píků, které jsou přímo úměrné koncentraci daných prvků. Při analýze vzorku často nastává situace kdy jsou některé prvky obsaženy v mnohem menším množství (až řádově) než matrice. V takových případech se může nezanedbatelně lišit šířka čáry (typicky např. 0,06 keV, ale může dosáhnout až např. 0,15 keV) v polovině výšky píku (FWHM). Proto je třeba vyhodnocovat plochy píků. Prosté porovnání ploch píků ze stejného přechodu (např. $K\alpha$) ovšem nepostačuje ke kvantitativnímu vyhodnocení. Na intenzitu záření, které nakonec opustí povrch vzorku má vliv celkové složení vzorku, tj. matrice. Dochází k částečnému odstínění okolními prvky excitací jiných prvků (a tím posílení jejich intenzit) atd. Tyto vlivy jsou označovány zkratkou ZAF, kde Z znamená protonové číslo, A absorpční jevy a F fluorescenční jevy. Existují postupy, umožňující teoretický výpočet korekčních faktorů (tzv. ZAF aproximace[12]). Tyto postupy jsou obvykle součástí vyhodnocovacího software přímo instalovaného na SEM. Dobře se uplatňují při analýze slitin a podobných kovových materiálů. Při analýze nekovových materiálů se již specifika každé matrice projevují v takové míře, že chyba může přesáhnout i 10%. V předchozí práci [13] bylo doloženo, že korekční faktory silně závisí na reálném složení vzorku.

Tento problém lze řešit použitím vhodných standardů. Referenční standardy jsou schopny poskytnout velmi přesné informace o složení. Toho je dosaženo porovnáním pozorovaných intenzit se známými koncentracemi [8].

2.8.2.1 Castaingova první aproximace

Intenzity RTG záření detekovaného EDS a WDS jsou charakterizovány jako proměnné veličiny „ I “. Intenzity ve vzorku neznámého složení a standardu o přesně známém složení mohou být navzájem srovnávány. Jejich podíl souvisí s koncentrací prvku v neznámém materiálu. Tato závislost je nazývána jako Castaingova první aproximace (21):

$$\frac{C_i^u}{C_i^s} = \frac{I_i^u}{I_i^s} \quad (21)$$

Kde C je koncentrace jako hmotnostní zlomek, I reprezentuje intenzitu detekovaného RTG záření a indexy s , u a i jsou označovány proměnné standardu, neznámého vzorku a druh prvku. Úpravou do rovnice (21) a dosazením k – faktoru, což je podíl intenzit neznámého vzorku a standardu, vznikne nový vztah (22):

$$k \equiv \left(\frac{I_i^u}{I_i^s} \right) \cdot C_i^s \cong C_i^u \quad (22)$$

Tento relativně jednoduchý princip byl [13] a bude využit v naší experimentální práci. Výchozím předpokladem bude připravovat standardy, jejichž prvkové složení (at.%) budeme znát s přesností alespoň o řád lepší než požadujeme od samotného stanovení, tj. 0,1%. Složení standardů musí být blízké skutečnému složení vzorku. Přibližné složení vzorku získáme předběžným zpracováním dle aproximace ZAF, kterou provede vyhodnocovací software. Jedná se tedy o určitý druh iterace, vypřesňovacího procesu. Pro úplnost uveďme matematický aparát ZAF aproximace používané vyhodnocovacím počítačem.

2.8.2.2 ZAF aproximace

RTG záření produkované jinými prvky, přítomnými uvnitř vzorku, může být podstatně vyšší a způsobovat sekundární fluorescenci analyzovaných atomů. Tento efekt vede k zvýšení intenzity a odchýlení od správného výsledku. Proto je nutno aplikovat korekci pro fluorescenci jako tzv. F faktor. Obdobně je tomu i u Z faktoru závisujícího na protonovém čísle a A jakožto absorpci. Tyto korekce jsou vyjádřeny v následující rovnici (23):

$$\left(\frac{I_i^u}{I_i^s}\right)_m \cdot \left(\frac{Z_i^u}{Z_i^s}\right) \cdot \left(\frac{A_i^u}{A_i^s}\right) \cdot \left(\frac{F_i^u}{F_i^s}\right) = \left(\frac{C_i^u}{C_i^s}\right) \quad (23)$$

Kde Z je atomové číslo, A absorpce, F fluorescence a index m označuje měřené veličiny. Zbylé indexy a proměnné jsou shodné s vysvětlivkami k rovnici (21). Zobecněním této rovnice a dosazením (22) se získá obecný tvar (24):

$$C = kZAF \quad (24)$$

Z této rovnice je zřejmý způsob výpočtu hmotnostního zlomku C daného prvku. Tato rovnice je základem mnohem komplikovanějšího systému výpočtů, dnes již řešených softwarem přiřazeným k SEM, takže za určitých okolností je možná poměrně přesná analýza bez standardů [8], [12].

Přehled vztahů pro výpočet korekčních faktorů je shrnut na obr. 25 až 28

<p>I. Stopping Power</p> $S_i = \sum_j C_j S_j(i)$ $S_j(i) = \frac{Z_j}{A_j} \ln \left[\frac{0.583(E_{cj} + E_o)}{9.76(Z_j) + 58.8(Z_j^{-0.19})} \right]$ <p style="text-align: right;">Berger and Seltzer (1964)</p>

Obr. 25: Výpočet korekčního faktoru S (brzdná síla). [12]

<p>II. Backscattering Factor</p> $R_i = \sum_j C_j R_j(i) \quad \text{- note approximation of average backscatter loss using mass fraction averaging}$ $R_j(i) = R_1 - R_2 \ln [R_3 Z_j + 25] \quad \text{Yakowitz (1975)}$ $R_1 = 8.73 \times 10^{-3} U_{o,i}^3 - 0.1669 U_{o,i}^2 + 0.9662 U_{o,i} + 0.4523$ $R_2 = 2.703 \times 10^{-3} U_{o,i}^3 - 5.182 \times 10^{-2} U_{o,i}^2 + 0.302 U_{o,i} - 0.1836$ $R_3 = (0.887 U_{o,i}^3 - 3.44 U_{o,i}^2 + 9.33 U_{o,i} - 6.43) / U_{o,i}^3$ <p>(R values are polynomial fits in terms of "overvoltage", $U_{o,i}$.)</p>

Obr. 26: Výpočet BSE faktoru který spolu s S faktorem tvoří Z faktor [12]

III. Absorption Factor

$$f(?)_i = [1 + 3 \times 10^{-6} (E_o^{1.65} - E_{c,i}^{1.65})? + 4.5 \times 10^{-13} (E_o^{1.65} - E_{c,i}^{1.65})^2 ?^2]^{-1}$$

$$? = (\mu/?)_i - \text{specimen} \cdot \text{cosec } ?$$

Heinrich, Yakowitz and Vieth (1972)
modified Philibert expression

$$(\mu/?)_i - \text{specimen} = ?_j C_j (\mu/?)_{i,j}$$

Obr. 27: Výpočet absorpčního faktoru A [12]

IV. Fluorescence Factor

$$O_i = ?_j O_{j-i}$$

$$\Omega_{j-i} = 0.5 C_j \frac{(\mu/\rho)_{j-i}}{(\mu/\rho)_{j-spec}} \frac{(r_i - 1)}{r_i} \omega_j \frac{A_i}{A_j} \frac{(U_{o,j} - 1)^{1.67}}{(U_{o,i} - 1)^{1.67}} [g(u) + g(v)] \Lambda_{j-i}$$

$$(\mu/?)_j - \text{specimen} = ?_j C_j (\mu/?)_{j,j}$$

Reed (1965)

$$g(u) = \ln(1 + u)/u; \quad u = \text{cosec } ? [(\mu/?)_i - \text{specimen} / (\mu/?)_j - \text{specimen}]$$

$$g(v) = \ln(1 + v)/v; \quad v = 4.5 \times 10^5 / [E_o^{1.65} \times (\mu/?)_j - \text{specimen}]$$

$$U_{o,i} = E_o/E_{c,i} \text{ for } E_o/E_{c,i} \leq 10; \text{ if } E_o/E_{c,i} > 10, \text{ set } U_{o,i} = 10; \text{ all terms in keV.}$$

Obr. 28: Výpočet fluorescenčního faktoru F . Spolu s předchozími faktory tvoří ZAF [12]

V uvedených vztazích je:

O fluorescenční faktor

Ω překlep v [12], jedná se o fluorescenční faktor O

r absorpční rozhraní

ω fluorescence

? suma, součtový znak (přejato z [12]).

Σ součtový znak

S brzdná síla

i, j označení daného prvku

C koncentrace jako hmotnostní zlomek

I intenzita detekovaného RTG záření

Z protonové číslo

A absorpční jevy

E_o hrana série maximální energie mezi orbitály, kterou je možno dodat aniž by došlo k vyrazení elektronu

R faktor zpětně rozptýlených elektronů

U přepětí

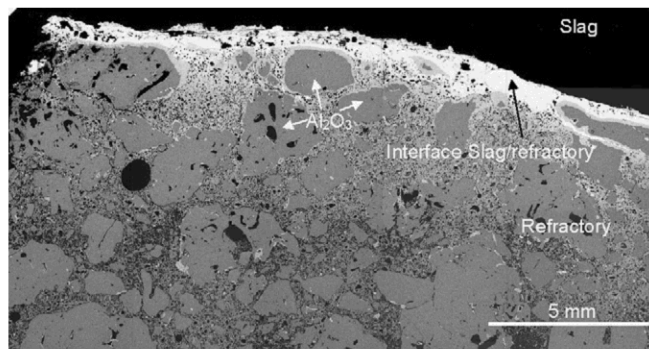
f absorpční faktor

μ hmotnostní absorpční koeficient

Význam ostatních znaků je zaveden přímo v tabulkách vztahů.

2.9 Přehled výsledků současného výzkumu využívajícího EDS analýzu

J. Berjonneau, P. Prigent a J. Poirier zkoumali hlinito-hořečnatý systém spinelového typu používaný jako žáruvzdorné vyzdívky a jeho degradaci struskou, jež je limitující pro jeho použití. [14] Výsledná mikrostruktura obsahovala velké shluky oxidu hlinitého v porézní matici složené z cementu, Al_2O_3 , MgO a křemene. Z obrázku č. 29, je patrné jak byla tavenina strusky integrována do povrchu žáromateriálu do tloušťky přibližně 5 mm. Elektronového mikroskopu bylo užito k identifikaci složek.

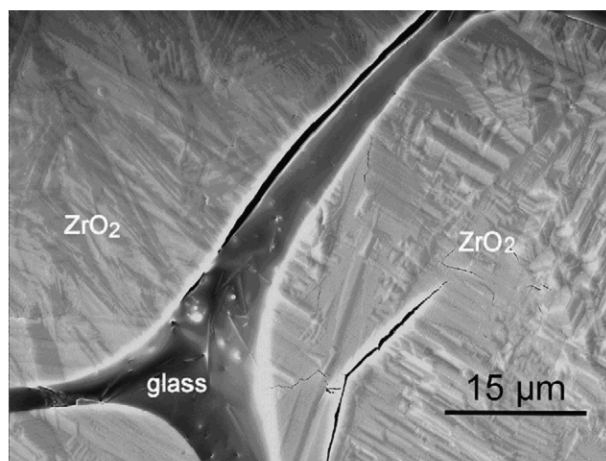


Obr. 29: Mikrostruktura Al_2O_3 – MgO napadená CaO ze strusky [14] (slag-struska, refractory – vyzdívka, interface – rozhraní)

Reakce mezi struskou a maticí produkovaly nové fáze. Ze strusky bohaté na CaO , byl tento oxid zabudován do povrchu žáromateriálu a s Al_2O_3 vytvořil CA6 ($6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$). Tato reakce pokračovala tak dlouho, dokud byla struska v kontaktu s Al_2O_3 vyzdívky. To znamenalo že CA6 postupně obklopil povrch vyzdívky a působil jako difúzní bariéra. Následně byla v kontaktu se struskou bohatou na CaO již jen mezivrstva CA6, jež s ní reagovala následovně: $\text{CA6} + 2\text{CaO} \rightarrow 3\text{CA2}$. Tato vrstva byla zároveň poslední pevnou fází vytvořenou při kontaktu se struskou. Mikrostruktura takto přetvořené vyzdívky byla pozorována SEM jak je patrné ze snímku 28. Bylo zjištěno, že vznik CA6 a CA2 se přímo podílí na korozi shluků Al_2O_3 vyzdívky. Dále byla elektronovým mikroskopem pozorována reakce matrice se struskou za vzniku spinelu. Některé oxidy ze strusky jako jsou: (Al_2O_3 , FeO , MgO , MnO) byly zabudovány do spinelové struktury.

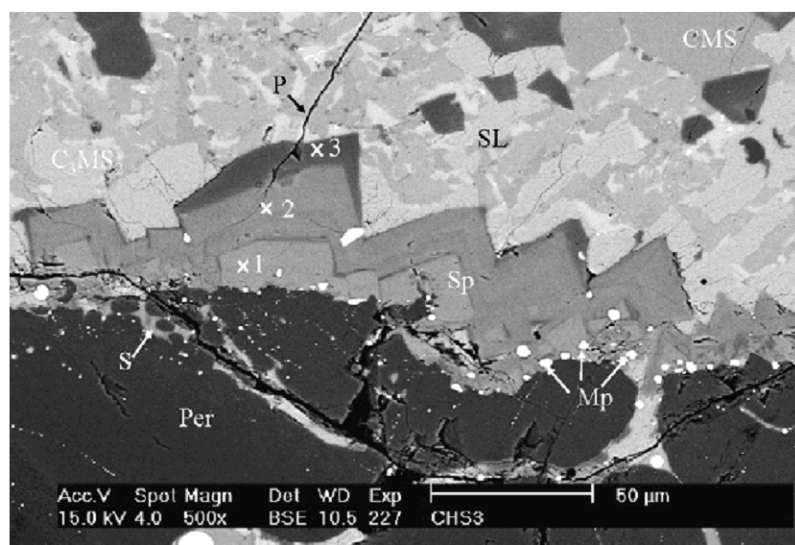
M. Van Ende a kol. se zabývali působením ocelářské strusky bohaté na MnO na $\text{MgO} - \text{C}$ tvárnice žáruvzdorné vyzdívky [15]. Průmyslová struska byla rozdrovena a homogenizována a ke dvěma ze tří vzorků byl přimíšen MnO . Rovněž byl přidán SiO_2 ke dvěma vzorkům z důvodu snížení bazicity. Do takto upravených a roztavených strusek při 1600°C , byly postupně vnořovány vzorky vyzdívky $\text{MgO} - \text{C}$ při různých dobách expozice. Byla sledována reakce mezi uhlíkem z vyzdívky a MnO strusky, jež byla limitována koexistencí zrn periklasu. Bylo zjištěno, že penetrace je limitována přítomností C – fáze ve vyzdívce. Nicméně slinutá zrna periklasu byla infiltrována struskou, což vedlo k rozkladu a odstranění MgO z vyzdívky. Zároveň bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem MnO ve strusce bylo sníženo vyluhování MgO z vyzdívky do strusky.

E. Lataste a kol. studovali kvalitativní a kvantitativní změny, mechanické porušení na žáruvzdorné vyzdívce oxidu zirkoničitého, která obsahovala intergranulární skelnou fázi, během teplotních cyklů [16]. Metodami SEM, XRD, byl zkoumán vliv rezonanční frekvence a akustické vlny v souvislosti s mikrostrukturním vývojem rozrušení materiálu jako funkce teploty. EDS byla využita k identifikaci fází (obr.30).



Obr. 30: SEM zobrazení dekoheze mezi zrny oxidu zirkoničitého a skelnou fází po tepelném režimu při 1200 °C [16] (glass-sklo)

M. Guo a kol. zkoumali mechanismus interakce mezi dehtem pojenou MgO – C vyzdívkou a ocelářskou struskou bohatou na Al_2O_3 (15 hm %) [17]. Porézní vrstva MgO byla pozorována na straně více tepelně zatěžované MgO – C tvárnice. Elektronového mikroskopu zde bylo využito k zobrazení spinelové vrstvy (Mg) $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ na rozhraní struska/vyzdívka jak je patrné z obrázku č. 31.



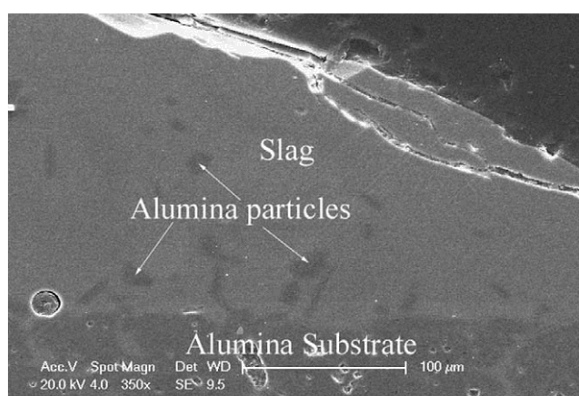
Obr. 31: SEM v módu BSE zobrazeno rozhraní struska/tvárnice, Per = periklas, S = infiltrovaná struska, Mp = sraženina bohatá na Cr, SL = vrstva strusky, SP = spinelová vrstva, CMS = CaO.MgO.SiO_2 , $\text{C}_3\text{MS}_2 = 3\text{CaO.MgO.2SiO}_2$, 1, 2, a 3 = spinelové fáze [17]

J. Setién, D. Hernández a J. González studovali použití bazické pánvové strusky (LFS) jako pojivového materiálu. [18] Všechny analyzované typy LFS strusek během chladicího procesu při 450 – 500 °C prošly transformací z dikalciumsilikátu, larnitu β , stabilního za vysokých teplot na belit γ , který je stabilní za nízkých teplot. Tato konverze byla doprovázená 10% poklesem objemu, což způsobovalo tvorbu prasklin v původním monolitu LFS. Změna krystalové struktury bylo stanoveno XRD difrakcí zatímco morfologie a chemické složení bylo pozorováno na SEM/EDS. Výsledky analýzy LFS strusky jsou zobrazeny v tabulce č. 32:

Component slag	S-1	TR-1	TR-9
CaO	55	57.5	50.5
SiO ₂	15	19.8	12.6
Al ₂ O ₃	12.5	4.3	18.6
MgO	7.5	11.6	11.9
Fe ₂ O ₃	2.1	3.3	1.6
MnO	0.36	0.42	0.52
K ₂ O	0.02	0.015	0.012
Na ₂ O	0.03	0.065	0.055
Cr ₂ O ₃	0.01	0.1	0.01
P ₂ O ₅	<0.001	0.01	<0.001
TiO ₂	0.33	0.18	0.89
S	0.9	1.04	1.5
LOI	5.5	1.2	2.1
C	0.12	0.05	0.04
Free lime	19	3.5	9.5
Free MgO	3	10	8
Basicity ratio CaO/Al ₂ O ₃ + SiO ₂	2	2.4	1.6

Obr. 32: Složení LFS strusek v hm% [18] (Free lime-volné vápno, component slag-složka strusky, basicity ratio – modul bazicity)

H. Soll – Morris a kol. zkoumali chemickou rozpustnost částic Al₂O₃ v syntetických struskách Al₂O₃ – CaO – FeO_x – SiO₂ jako časovou závislost chemického složení soustavy. Fe²⁺ ionty zde představují stabilní formu železa rozpuštěného ve strusce [19]. Byly pozorovány dva aspekty interakce mezi Al₂O₃ a struskou a to rychlost při které se částice začlení do strusky a jejich rychlost rozpuštění. SEM – EDS bylo použito ke studiu morfologie rozhraní struska/vyzdívka, jak je patrné z obr. 33.



Obr. 33: SEM vizualizace rozhraní struska/vyzdívka s patrnými odloupnutými částicemi Al₂O₃ vlivem koroze. [19] (slag – struska, alumina – oxid hlinitý, particles – částice, substrate-podklad)

A. Altun a I. Yilmaz pozorovali použitelnost ocelářské strusky jako přísady do Portlandského cementu [20]. Byla pozorována závislost doby tuhnutí cementu se zmiňovanou struskou různého složení v různých poměrech. U tohoto zdroje jsou uvedena složení strusek a cementů vyjádřené formou běžných oxidů přítomných kovů a to s přesností 0,01% viz obr. 34. Takto prezentovaná přesnost by odpovídala použití ICP, pak by ale nebylo jednoznačné přiřazení jednotlivým oxidům. V případě použití EDS či XRD je takováto přesnost nereálná, nebo byla provedena špatná interpretace výsledků. Metoda, kterou byla v tomto případě prováděna analýza nebyla uvedena.

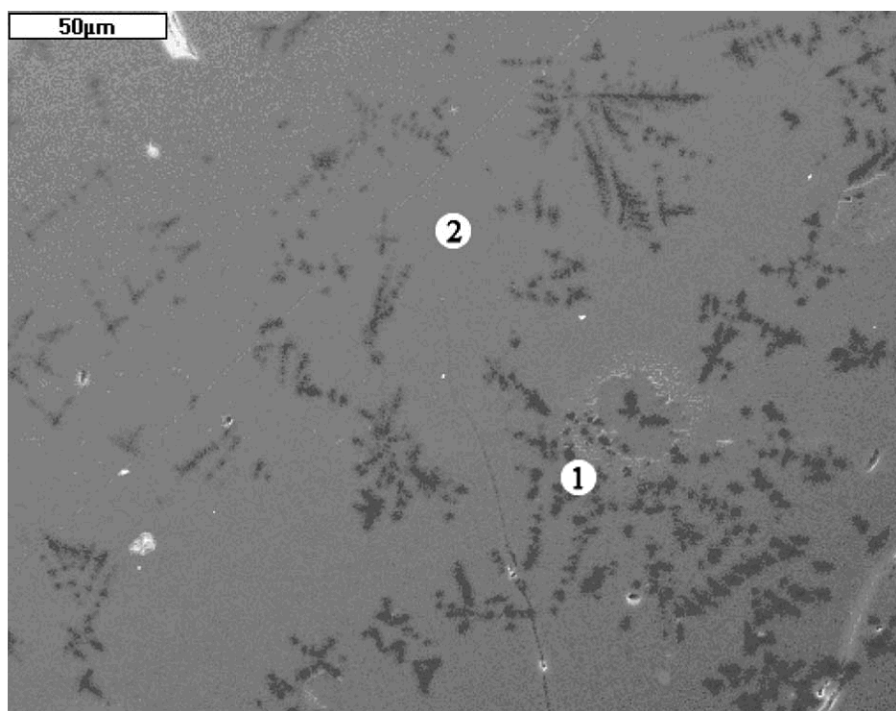
Table 1 Chemical composition of cement, steel slags and their mixtures (wt.%)							
Material	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Loss on ignition
Cement	64.86	21.13	4.72	5.18	2.12	0.56	1.43
Steel slag I*	37.02	18.01	14.10	2.61	14.10	0.35	1.25
Steel slag II**	37.94	18.87	11.73	2.91	14.37	0.37	1.20
C1-I	60.68	20.66	6.13	4.79	3.92	0.49	1.41
C2-I	56.51	20.19	7.53	4.42	5.71	0.50	1.38
C3-I	52.33	19.72	8.85	4.02	7.51	0.47	1.34
C1-II	60.82	20.79	5.77	4.84	3.96	0.49	1.41
C2-II	56.78	20.45	6.82	4.50	5.79	0.50	1.38
C3-II	54.74	20.11	7.88	4.16	7.64	0.47	1.34

* Slag I also contains MnO 7.52%, P₂O₅ 0.78%, K₂O 0.13%, Na₂O 0.28%, TiO₂ 0.5%; undissolved residual 3.75%, CaO_{free} 0.83%.

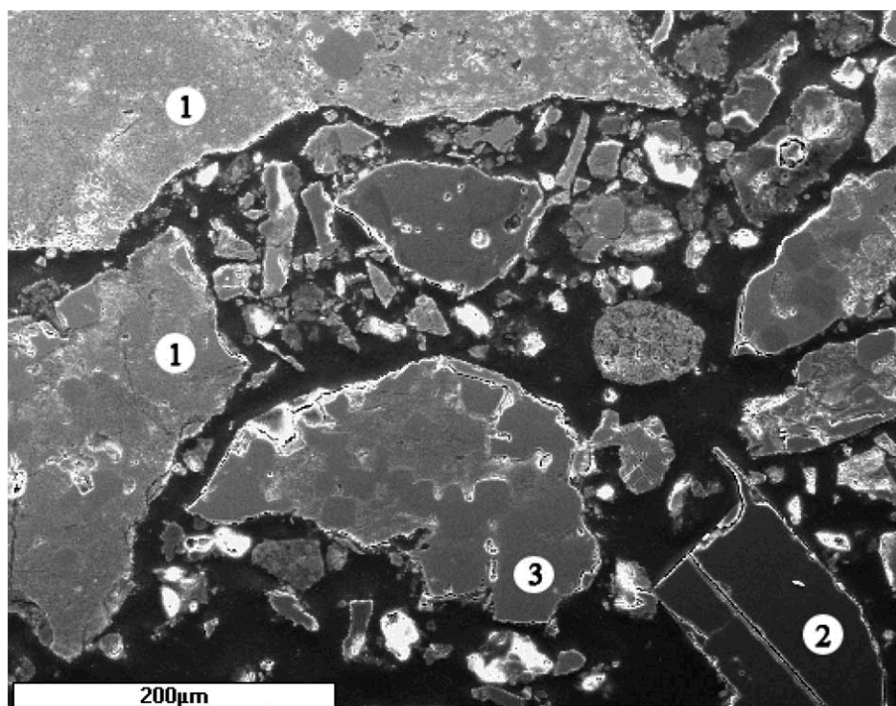
** Slag II also contains MnO 7.72%, P₂O₅ 0.51%, K₂O 0.33%, Na₂O 0.81%, TiO₂ 0.5%; undissolved residual 3.71%, CaO_{free} 0.83%.

Obr.34: Tabulka analýzy cementu strusek a jejich směsí [20].

M. Tossavainen a kol. pozorovali vliv různých podmínek chlazení na objemovou a výluhovou stabilitu ocelářských strusek metodami XRD, SEM a standardním loužicím testem (prEN 12457 – 2/3) [21]. Byly zkoumány dvě různé strusky z elektrické pece (EAF), jedna z kyslíkového konvertoru a jedna vysokopecní struska. U VPS byly pomocí SEM identifikovány dvě fáze a to matrice sestávající hlavně z vápníku, křemíku a hliníku (skelná matrice) ohraničená malými fragmenty MgO viz obr. 35. Konvertorová struska bez granulace (původní) jejíž hlavní složkou byl metodou XRD zjištěn larnit β – Ca₂SiO₄ byla zmapována SEM viz obr 36.



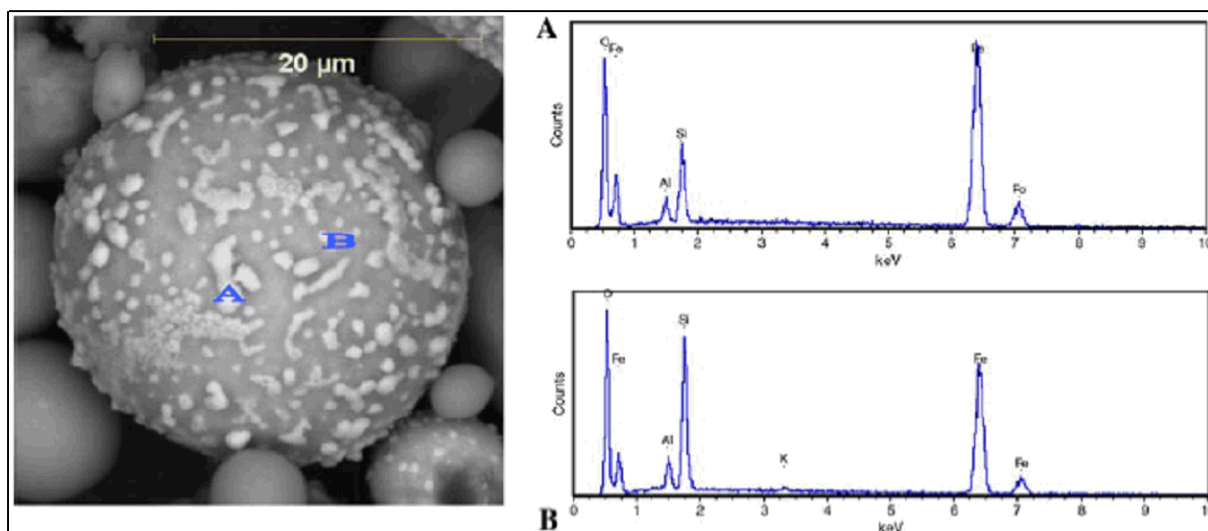
Obr. 35: SEM: Vodou granulovaná VPS. Tmavé fragmenty (1) MgO v matrici, (2) skelná fáze s vysokým obsahem Ca, Si, Al. [21]



Obr. 36: SEM pozorování původní konvertorové strusky kde: (1) vápenatý silikát, (2) MgO zrna, (3) pevný roztok koexistence Fe, Mn, Mg. [21]

I. Ozdemir a S. Yilmaz studovali vlastnosti neglazovaných keramických tvárníc vyrobených z VPS a jílu [22]. Jíl v rozsahu zastoupení 0 – 100 % hmotnostních byl přidáván do VPS a tato směs byla slinována při 1150°C, 1170°C a při 1200°C po dobu 1 h. Takto slinuté vzorky pak byly podrobeny XRD analýze a SEM/EDS ke zjištění mikrostruktury. Fáze získané po slinutí směsi byly zjištěny metodou XRD a EDS.

B. G. Kutchko a A. G. Kim studovali 12 druhů popílků z devíti fluidních tepelných elektráren [23]. 12 vzorků popílku bylo nasypáno na uhlíkovou pásku umístěnou do SEM a byla provedena analýza. 7 vzorků bylo pozorováno v řezu leštěné tablety, která byla zalita v epoxidu. Byla zjišťována vnitřní struktura a složení jednotlivých částic. Dále byly pozorovány fázové a strukturní přeměny kamenného uhlí před a po spálení a byly porovnány metody XRD s SEM EDS. EDS analýza poskytovala detailní zobrazení informací o morfologii a struktuře povrchu jednotlivých částic. SEM byl použit pouze k analýze povrchu a kvalitativnímu zastoupení prvků jak je patrné z obr. 37. Tato spektra byla prezentována včetně šumu a nebyly zde uvedeny ani k – faktory tj. přepočet jak byly prvky vzájemně svou přítomností ovlivňovány. Proto tyto spektra mají pouze informativní charakter.



Obr. 37: BSE obraz popílku, světlé místa jsou fáze bohaté na Fe tj. A, zatímco tmavé místa jsou aluminosilikáty tj. B. [23]

A. Kara a kol. studovali možnost výroby víceúčelové tvárnice s ustanoveným zesklenním a optimální teplotou výpalu [24]. Tvárnice byly připraveny ze sodného živce, dvou různých pegmatitů a jílu, mramoru a magnezitu. XRD bylo použito k analýze fází tvořených před a po výpalu. Elektronovým mikroskopem v kombinaci s EDS byly pozorovány mikrostrukturní a mikrochemické charakteristiky vypálených tvárníc.

Ch. Gong a N. Yang pozorovali vliv fosforečnanu sodného na hydrataci alkalicky aktivované směsi hlušiny z Bayerovy výroby hliníku a strusky (AARS) za pomoci mikrokolorimetru, XRD a EDS [25]. Fosforečnan sodný zpomaloval uspořádání a hydrataci AARS a velmi snižoval vyvíjené teplo z AARS během hydratace. Nový produkt byl pozorován za vzniku membránového povlaku na povrchu AARS. Vzorec nové fáze byl testován EDS a spočítán jako $(Ca, Na)O \cdot (Si, Al)O_2 \cdot y(Ca, Na)SO_4 \cdot xH_2O$.

A. Karamberi, K. Orkopoulos a A. Moutsatsou studovali recyklaci anorganického odpadu transformovaného na sklokeramiku metodami SEM – EDS a XRD [26]. Jako suroviny byly použity: popílek klasifikovaný jako vápenatý, struska z elektrické pece a elektrické obloukové pece, jantar a skleněné střepy, Egyptský písek (99,6%SiO₂) pro řízení obsahu SiO₂. Dva vysoce vápenaté popílky hnědého uhlí, struska z produkce Fe – Ni a ocelová struska byly vybrány jako průmyslové vedlejší produkty. SEM EDS bylo použito k zobrazení povrchu a ke kvalitativní analýze takto vytvořených produktů.

V rámci předchozí bakalářské práce [13] byly sledovány vlivy složení matrice na výsledné signály EDX analýzy vyjádřené jako tzv. *k* – faktory, což jsou podíly známých atomových procent navážek a ploch charakteristických píků. Aby bylo možno porovnat *k* – faktory, byla křemíku přiřazena hodnota 1 a ostatní prvky byly k této hodnotě dopočítány tak, aby byly ve stejném poměru (viz tabulka č. 38).

Tab. 38: přepočet k – faktorů [13]

korekční faktory vztaženy na křemík											
vzorek	navážka [g]					korekční faktor k					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Si	Al	Ca	Fe	Mg	O
A	1,25	3,75	-	-	-	1,00	0,84	-	-	-	4,23
B	2,50	2,50	-	-	-	1,00	0,86	-	-	-	4,75
C	3,75	1,25	-	-	-	1,00	0,53	-	-	-	4,40
D	1,00	3,00	1,00	-	-	1,00	1,51	0,24	-	-	5,45
E	0,71	2,14	2,14	-	-	1,00	1,43	0,19	-	-	3,63
F	0,71	2,14	-	2,14	-	1,00	1,09	-	0,55	-	3,22
G	1,00	3,00	-	1,00	-	1,00	0,87	-	0,44	-	3,02
H	0,71	2,14	0,71	0,71	0,71	1,00	1,52	0,25	0,46	0,45	2,40
I	0,56	1,67	0,56	0,56	1,67	1,00	1,05	0,13	0,37	0,27	0,90

Jak je patrné z tabulky č. 38 tyto faktory pro stejné prvky se standard od standardu dosti odlišují. Je zřejmé že faktory závisí na zastoupení prvků jenž se navzájem ovlivňují. Vysvětlení těchto jevů bylo podáno v odstavci 2.8.2 (ZAF – faktory).

Je zřejmé, že aby byla kalibrace přesná a účinná, je nutno připravit standard složením a zastoupením prvků co nejvíce se blížícím neznámému vzorku. Proto pro zpřesnění EDS analýzy by bylo vhodné nejdříve analyzovat neznámý vzorek a z výsledku ZAF spočítat přibližnou kalibraci. Bylo by možno provést kalibraci dvoubodovou nebo jednobodovou. Dvoubodová kalibrace by znamenala, že by byly použity 2 standardy s atomovými koncentracemi nad a pod neznámým vzorkem do odlišnosti zhruba 2%. Hledaný k – faktor každého prvku by pak byl funkcí koncentrací všech ostatních prvků. U jednobodové kalibrace je principem připravit pouze jeden standard a přiblížit se složením co nejvíce neznámému vzorku. [13]

3 CÍLE PRÁCE

Předkládaná diplomová práce si klade za cíl ověření možnosti kvantitativního využití metody EDS v oblasti výzkumu anorganických materiálů. Jsou předpokládány značně významné vlivy matrice, které běžně používaná ZAF aproximace nedokáže ve svém modelu postihnout. Je předpokládáno zhodnocení přesnosti stanovení v heterogenních materiálech o komplikovaném složení a případné zvýšení této přesnosti využitím vhodných standardů. Vyvrcholením práce by měla být aplikace metody v systému který je v současném poli zájmů současného výzkumu anorganických materiálů.

Pro dosažení uvedených priorit bude třeba zejména:

- ověřit analýzy standardů použitých v předchozí práci
- stanovit možnosti převodu těžko rozpustných anorganických materiálů do roztoku
- provést EDS analýzu heterogenního materiálu a porovnání výsledků s výsledky získanými jinými metodami
- využít optimalizovanou metodu při výzkumu fázových rozhraní geopolymerních materiálů

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Zařízení a chemikálie

rastrovací elektronový mikroskop PHILIPS XL30 s, detektorem EDAX CDUTM LEADTM DETECTOR

ICP – OES.spektrometru Jobin-Yvon JY170

analytické váhy HR – 120 AND Instruments LTD

metalografický lis MTH Stnadard 30

metalorafická bruska MTH Klasik 1031

Mekérův kahan

Ni kelímek

TiO₂ p. a., 99,9% LACHEMA

SiO₂ p. a., 99,9% LACHEMA

Al₂O₃ p. a., 99,9% LACHEMA

CaO p. a., 99,9% LACHEMA

MgO p. a., 99,9% LACHEMA

Fe₂O₃ p. a., 99,9% LACHEMA

KH₂PO₄ p.a. 99,0% Lach:ner

Na₂SO₄ p.a. 99,0% Lach:ner

K₂CO₃ p.a. 99,0% Lach: ner

Na₂CO₃ p.a. 99,0% Lach:ner

MnSO₄.5H₂O p.a.. 99,0%, LACHEMA

KOH p. a. čistota 99,9% LACHEMA

HCl 35% koncentrovaná Lach:ner.

Epoxidová zalévací hmota EPOFIX, Struers

4.2 Standardy k verifikaci ICP – OES

V rámci předchozí bakalářské práce [13] byly stanoveny k – faktory prvků nejčastěji se vyskytujících v silikátových materiálech. Kalibrace byla provedena na základě známého složení standardů, které byly připraveny společným roztíráním čistých oxidů v třecí misce. Složení standardů udává následující tabulka č. 39.

Tab. č. 39: *Připravené standardy C a I*

Vypočtená atomová procenta prvků ve standardech											
vzorek	navážka [g]					atomová procenta [%]					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Si	Al	Ca	Fe	Mg	O
C	3,75	1,25	-	-	-	25,11	9,87	-	-	-	65,02
I	0,56	1,67	0,56	0,56	1,67	4,05	14,23	4,34	3,05	18,00	56,34

Za účelem kontroly složení standardů a také za účelem otestování způsobu převádění vzorků do roztoku byla provedena následující procedura. Vzhledem k omezeným možnostem využití ICP analýzy byly připraveny jen vzorky C (předpokládána špatná rozpustnost, avšak jednoduché složení) a I (komplikované složení, předpokládána vyšší rozpustnost).

Ze standardu C a I bylo naváženo cca 0,1 g (s přesností 0,0001 g), jak je patrné z následující tabulky č. 40. Uvedená množství byla smísena a podrcena v třecí misce s přibližně 0,5 g KOH. Tato směs byla následně převedena do niklového kelímku a převrstvena přibližně 0,5 g KOH.

Tab. č. 40: *Alkalické tavení a následný kyselý rozklad*

vzorek	navážka tavení		V [ml]	pH roztoku
	standard [g]	KOH [g]	HCl 35%	
C	0,1042	1,01	60	1,20
I	0,1045	1,04	30	1,02

Směs v niklovém kelímku byla podrobena tavení na Mekérově kahanu po dobu nezbytnou k dosažení teploty rudého žáru. Po té byla tavenina ihned ponechána k vychladnutí.

Experimenty, kdy byla tavenina udržována déle (např. 10 minut) v rozžhaveném stavu vedly k rozpouštění niklu. Vzhledem ke zkoumaným složkám sice kontaminace niklem není zásadním problémem, při následném rozpouštění v kyselině však vznikaly zelené sraženiny nerozpustných, patrně nikelnatých sloučenin.

Kelímek byl po vychladnutí zvlhčen destilovanou vodou, čímž došlo k majoritnímu rozpuštění taveniny. Poté byl celý kelímek vložen do kádinky s vroucí vodou, kde byl ponechán cca jednu hodinu. Následně byl kelímek dočištěn přidáním 35 % konc. HCl (výhody popsány v kapitole 2.5.2.1. Rozklady kyselinou chlorovodíkovou). Okyselený roztok byl ponechán při varu i několik hodin, do té doby, než došlo k úplnému rozpuštění pevné fáze. Na závěr byly všechny vzorky za laboratorní teploty převedeny do odměrných baněk (1000,00 ml), a bylo změřeno jejich pH, (tab. 40). Po několika dnech byla provedena vizuální kontrola, zda nedochází k sedimentaci sraženin a vzorky byly předány k analýze ICP – OES (Laboratoř atomové spektrochemie, PřF MU). Výsledky a jejich diskuse následují v kap. 5.1.

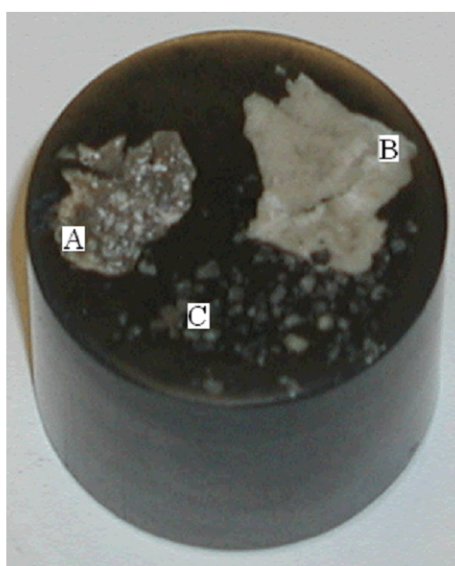
Je třeba podotknout, že tímto způsobem bylo zpracováno všech devět standardů A – I z práce [13]. Vzhledem ke zmíněným možnostem měření na ICP však byly z této řady zvoleny jen tyto dva, C a I.

4.3 Analýza neznámého vzorku vysokopecní strusky (VPSX)

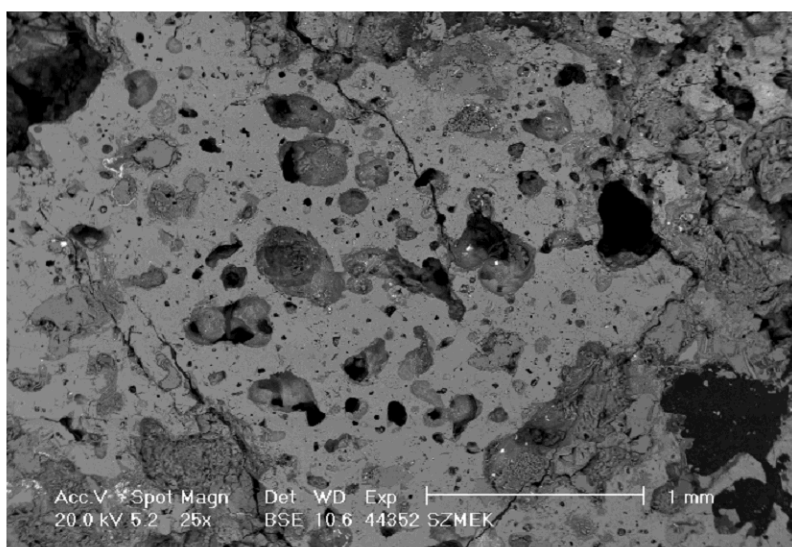
4.3.1 Vzorek VPSX

Předchozí experimenty [13] na tomto vzorku prokázaly značnou nehomogenitu složení. Tato nehomogenita je z analytického hlediska až limitující pro interpretaci analytických dat. Náhodným odběrem vzorku z různých míst úložiště a následným zalisováním a vybroušením byl připraven rovinný vzorek (obr. 41). Bylo prokázáno, že struska obsahuje velké částice (až několik cm) tvořené zejména CaO, případně ve směsi s MgO (plocha B obr. 41)

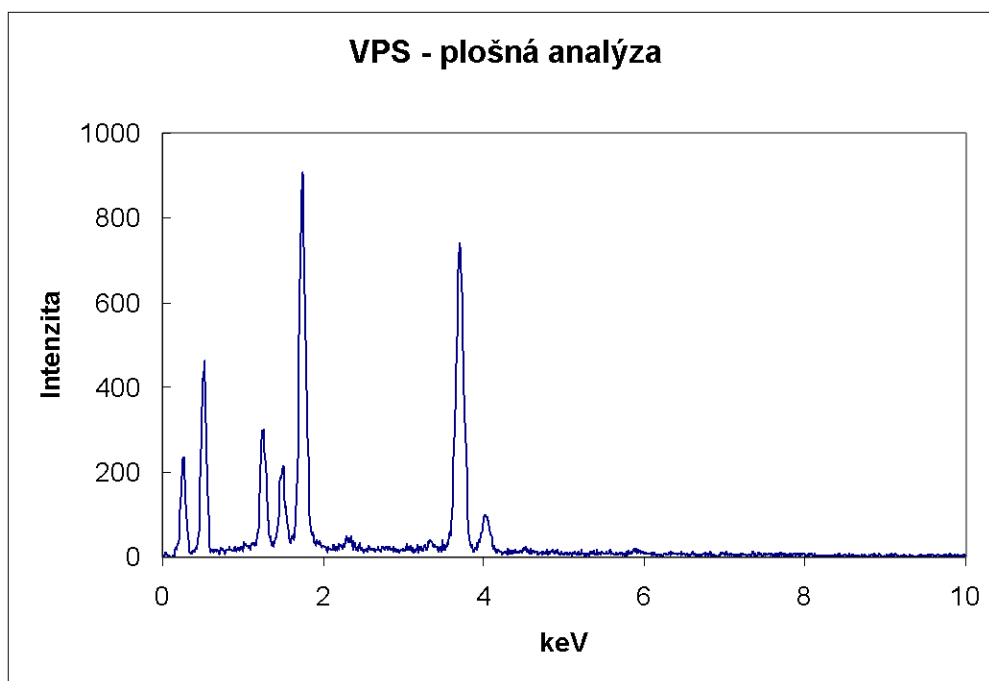
V oblastech, které byly strukturně heterogenní byl prokázán značně kolísající obsah prvků, a to i v případě plošných EDS analýz při malém zvětšení (25x), kdy byla analýza snímána z plochy cca 9,38 mm². Nakonec byla pro další práci zvolena relativně reprezentativní oblast z plochy A (obr. 41), jejíž SEM snímek je uveden na obr. 42 a spektrum na obr. 43. Prvkové složení je uvedeno v tabulce 44.



Obr. č. 41: Zális VPSX neznámého vzorku strusky (oblast A – zde byla provedena plošná analýza, B – oblast s majoritní složkou CaO, C – prášková struska)



Obr. č. 42: Snímek plochy vzorku VPSX v oblasti A, kde byla provedena plošná analýza



Obr. č. 43: EDS spektrum plochy vzorku VPSX znázorněné na obr. 42. Výrazné jsou píky křemíku (1,8keV) a vápníku (3,7keV a 4,0 keV)

4.3.2 příprava standardů

Z orientační analýzy neznámého vzorku VPSX byla získána atomová a hmotnostní procenta vypočtená metodou ZAF (tab. 44). Na základě těchto dat byly vypočteny navážky (tabulka č. 44.) sloučenin pro přípravu standardu o známém složení tak, aby toto odpovídalo výsledku ZAF analýzy.

Byly připraveny celkem tři standardy – jeden pro jednobodovou kalibraci (VPS4D) a dva (VPS14D a VPS24D) pro dvoubodovou kalibraci. Pro jednobodovou kalibraci bylo dodrženo složení VPS4D dle tabulky č. 44. Obdobným způsobem byly připraveny standardy VPS14D a VPS24D pro dvoubodovou kalibraci s tím rozdílem, že zastoupení jednotlivých oxidů bylo navažováno mírně pod a mírně nad složení VPS4D a to o 1 at.% a 0,3 at.%, oproti složení v tabulce č. 44.

Všechny standardy byly připraveny smísením oxidů, uhličitánů a síranů v poměrech daných tabulkou č. 45. Takto připravené standardy byly rozemlety v třecí misce s tloučkem, důkladně promíchány ve vibračním mlýnu po dobu jedné minuty třepáním. Prášky standardů VPS4D, VPS14D a VPS24D, byly zalisovány do elektricky vodivé bakelitové lisovací hmoty a v neobroušeném stavu byly podrobeny EDS analýze.

4.3.3 Pozorování elektronovým mikroskopem, EDS analýza

Takto připravené standardy byly nauhličený, čímž byla zajištěna jejich vodivost nezbytná pro stanovení SEM. Vzorek VPS4D byl pozorován v režimu zpětně rozptýlených elektronů (BSE) čímž byla zjištěna homogenita promísení jednotlivých oxidů (v tomto režimu detekce jsou zrna tím světlejší čím, vyšší je protonové číslo centrálního atomu oxidu), obr. 46. Ze snímku je patrná nejen dostatečná homogenita promísení, ale také nerovnoměrnost velikosti zrn oxidového standardu.

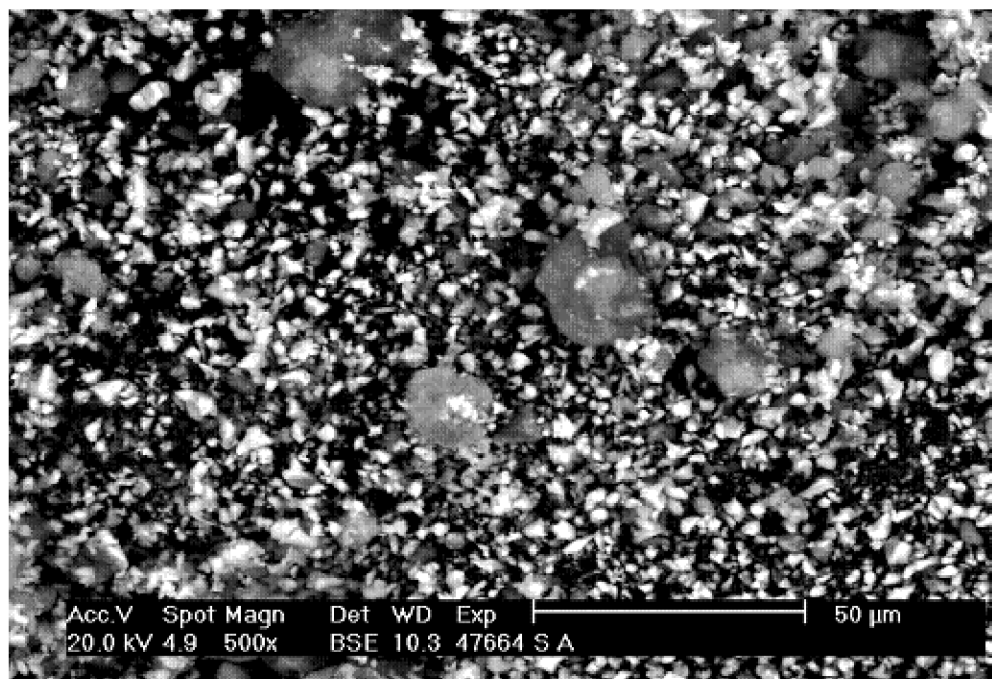
Nastavení parametrů měření při analýzách bylo: urychlovací napětí 20 kV, úhel snímání rentgenového záření 38° a pracovní vzdálenost 10 mm

Obr. č. 44: Přepočet navážek standardů pro neznámý vzorek VPSX – složení uvedené v levé části tabulky je získáno výpočtem ZAF – je tedy pouze výchozí informací pro upřesnění

Tabulka přepočtu složení VPSX pro optimální standard									
prvky	hmotnostní	atomová	n_{celkem}	n_{prvku}	Alternativní	přepočet	$n_{\text{sloučeniny}}$	$M_{\text{r sloučeniny}}$	$m_{\text{sloučeniny}}$
	[%]		[mol]		sloučeniny	$n_{\text{sloučeniny}}$	[mol]	[g/mol]	[g]
O	39,80	56,63	1	0,5663	-	-	0,5663	-	-
Na	0,87	0,86		0,0086	Na_2CO_3	$n_{\text{prvku}}/2$	0,0043	105,99	0,46
Mg	7,71	7,22		0,0722	MgO	-	0,0722	40,31	2,91
Al	5,19	4,37		0,0437	Al_2O_3	$n_{\text{prvku}}/2$	0,0219	101,96	2,23
Si	19,11	15,49		0,1549	SiO_2	-	0,1549	60,09	9,31
S	0,72	0,51		0,0051	-	-	0,0051	-	-
K	0,81	0,47		0,0047	K_2CO_3	$n_{\text{prvku}}/2$	0,0024	138,21	0,32
Ca	24,24	13,77		0,1377	CaO	-	0,1377	56,08	7,72
Ti	0,64	0,30		0,003	TiO_2	-	0,0030	79,88	0,24
Mn	0,92	0,38		0,0038	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	0,0038	241,07	0,92

Tab. č. 45: navážky připravených standardů

vzorek	připravené vzorky [g]							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2CO_3	TiO_2	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	K_2CO_3
VPS4D	2,3240	0,5537	1,9333	0,7247	0,1185	0,0610	0,2231	0,0850
VPS14D	2,4758	0,6820	1,7921	0,6250	0,1542	0,1234	0,0473	0,0301
VPS24D	2,1763	0,4337	2,0716	0,8280	0,0788	0,0000	0,4133	0,1331



Obr. 46: BSE zobrazení standardu VPS4D

Tento standard i zbylé dva byly podrobeny tzv. integrální plošné analýze. Pro větší reprodukovatelnost výsledků byly prováděny plošné analýzy při téměř nejmenším technicky možném zvětšení a to 25x. Výstupními informacemi jsou na tomto přístroji tzv. SPC soubory, kde jsou intenzity záření v závislosti na vlnové délce uvedeny ve formě zvláštní matrice. Pro přímé prohlížení spekter z těchto souborů je třeba použít software Spectrumviewer (EDAX). Jedná se volně dostupnou aplikaci [28]. Součástí tohoto souboru byly také hodnoty faktorů K, Z, A, F a zjištěná atomová a hmotnostní procenta prvků jak udává následující tabulka č. 47. Je nutno zdůraznit, že vzhledem k vlastnímu postupu vyhodnocení spekter jsou pro naše účely výsledky v tabulce 47 čistě informativní. Již zde je však patrné, že analýza ZAF je naprosto nedostačující. U všech standardů se molární poměr Ca: Si pohyboval okolo hodnoty 0,9:1 (jsme si jisti, neboť jsme standardy sami míchali), zatímco ZAF analýzou byl získán molární poměr pohybující se v rozsahu překračujícím hodnotu 3 až 5:1.

Tab. č. 47: Výstup bezstandardizační ZAF aproximace jednotlivých standardů – význam je čistě informativní, dokazuje však slabiny metody ZAF.

standards		Atomová a hmotnostní procenta [%]								
		Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn
VPS4D	hmotnostní %	0,60	21,34	7,83	9,58	0,48	0,92	56,41	2,27	0,58
VPS14D		0,73	19,34	8,33	12,36	0,26	0,33	54,06	4,36	0,22
VPS24D		0,54	24,10	4,32	7,48	0,78	1,02	61,07	-	0,68
VPS4D	atomová %	0,86	28,88	9,55	11,22	0,49	0,78	46,32	1,56	0,35
VPS14D		1,05	26,20	10,17	14,49	0,27	0,28	44,41	3,00	0,13
VPS24D		0,78	32,74	5,28	8,80	0,80	0,86	50,32	-	0,41

4.3.4 Zpracování dat

Výsledkem měření SEM byla data získaná v SPC formátu. Ta byla poté převedena do formátu zpracovatelného v programech MS Excel 2003 a OriginPro 7.5.

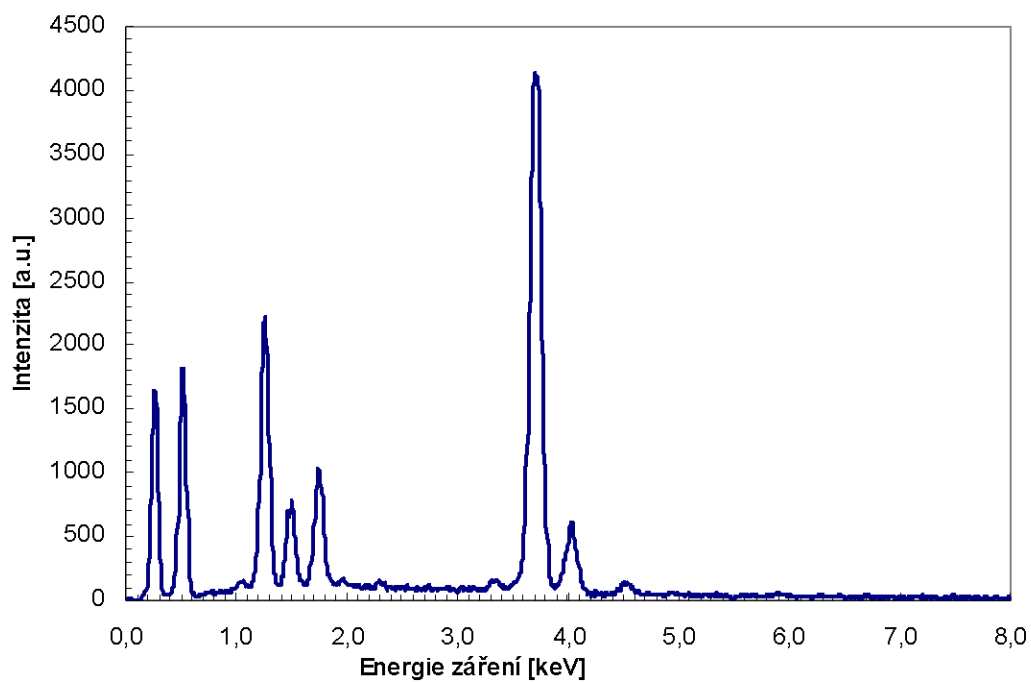
V programu MS Excel bylo nejprve spektrum zbaveno charakteristických píků tak, že zbylo pouze pozadí (brzdné záření), jehož hodnoty byly vloženy do programu OriginPro 7.5 dále jen ORIGIN. V ORIGINU bylo pozadí proloženo asymetrickou funkcí nabízenou softwarem (rovnice 48):

$$y = y_0 + A \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{x - x_c + w_1 / 2}{w_2}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{x - x_c - w_1 / 2}{w_3}}} \right) \quad (48)$$

Tato funkce vykazovala při prvních vyhodnoceních nejmenší součty čtverců odchylek a nejvyšší hodnotu koeficientu spolehlivosti $R^2 = 0,94$ a více.

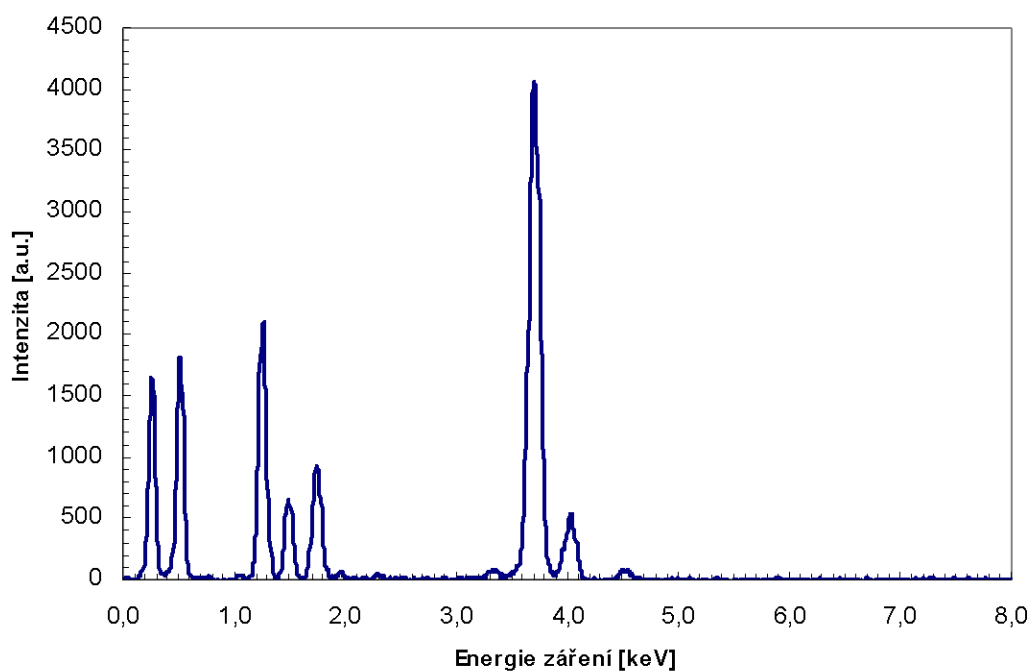
Po zadání parametrů plochy A , středu x_c počátku y_0 a šířek w byla provedena Marquardt – Levenbergova iterace jejíž výsledkem byly intenzity pozadí (šumu) jenž byly následně odečteny od původních hodnot SPC souboru. Tímto procesem bylo spektrum očištěno od pozadí. Jako příklad byla uvedena spektra standardu VPS4D viz obr. 49 původní spektrum a spektrum po očištění od pozadí (obráz. 50).

Standard VPS4D původní spektrum



Obr. č. 49: *Původní spektrum standardu VPS4D*

Standard VPS4D po odečtu



Obr. č. 50: *Spektrum VPS4D po odečtení brzdného záření*

Píky byly následně proloženy Gaussovými křivkami (a jejich konvolucí) ve tvaru (51), tím byly získány jejich plochy potřebné k dalším výpočtům.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (51)$$

Obdobným způsobem byly zpracovány i zbylé dvě spektra standardů. Ze standardů VPS14D, VPS24D a VPS4D byly získány výše zmiňovaným postupem plochy píků, tabulka č. 52. Formálně lze plochy vyjádřit jednotkami [počet pulsů . keV], tato jednotka však nemá pro další práci význam. Plochy tedy budou vyjadřovány jednotkami arbitrary unit [A.U.].

Tab. č. 52: Plochy charakteristických píků jednotlivých standardů

vzorek	Plochy jednotlivých píků [A. U.]									
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn	K	O	S
VPS4D	92,54	56,76	570,47	179,52	1,98	12,49	0,92	8,74	143,86	3,30
VPS14D	58,42	30,36	260,33	82,60	1,22	11,59	0,00	6,64	76,90	0,06
VPS24D	43,33	16,84	368,70	122,49	0,96	0,00	1,40	14,49	88,41	4,59

Výpočty podle stechiometrie jednotlivých sloučenin byla získána atomová procenta jednotlivých prvků daných standardů (viz tab. č. 53). Zde je třeba podotknout, že u takovýchto systémů je vždy třeba uvažovat výsledky EDS analýz pro kyslík za zkreslené jednak v důsledku jeho nízkého protonového čísla, jednak v důsledku obvyklé kontaminace vzorků např. adsorbovanou vodou (i když v tubusu SEM vakuum dosahuje desetin Pa)

Tab. č. 53: Atomová procenta jednotlivých standardů známá z jejich návážek

vzorek	Atomová procenta jednotlivých prvků [%]									
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn	K	O	S
VPS4D	16,67	4,68	7,17	7,75	0,96	0,33	0,40	0,27	61,37	0,40
VPS14D	15,46	5,02	11,99	5,82	1,09	0,58	0,07	0,08	59,82	0,07
VPS24D	13,42	3,15	13,69	7,61	0,55	0,00	0,64	0,36	59,95	0,64

Podílem atomových procent a ploch charakteristických píků, jak uvádí vztah č. 22 (odst. 2.8.2.1) jednotlivých prvků byly získány jejich korekční faktory tzv. *k* – faktory, jak je patrné z následující tabulky č. 54:

Tab. č. 54: *k* – faktory jednotlivých standardů

vzorek	Korekční faktory jednotlivých prvků - standardy									
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn	K	O	S
VPS4D	0,18	0,08	0,01	0,04	0,49	0,03	0,43	0,03	0,43	0,12
VPS14D	0,26	0,17	0,05	0,07	0,89	0,05	-	0,01	0,78	1,23
VPS24D	0,31	0,19	0,04	0,06	0,57	-	0,45	0,02	0,68	0,14
Ø	0,29	0,18	0,04	0,07	0,73	0,05	0,45	0,02	0,73	0,68

Jak je patrné z tabulky výše č. 54, byly k – faktory standardů VPS14D a VPS24D zprůměrovány, neboť se jedná o dvoubodovou kalibraci. Následně byly výše popsaným způsobem vyhodnoceny plochy píků neznámého vzorku strusky VPSX (viz tabulka č. 55).

Tab. č. 55: *Neznámý vzorek strusky VPSX*

vzorek	Plochy píků pro jednotlivé prvky neznámého vzorku VPSX [A. U.]									
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn	K	O	S
VPSX	74,78	17,25	96,37	23,99	0,44	0,43	1,14	2,12	36,22	2,21

Za použití k – faktorů standardů VPS4D a dvoubodové kalibrace, tedy zprůměrovaných hodnot k – faktorů standardů VPS14D a VPS24D, byly spočteny dle vztahu č. 22 (odst. 2.8.2.1) atomová procenta neznámého vzorku jak je patrné z následující tabulky č. 56.

Tab. č. 56: *Neznámý vzorek strusky VPSX*

kalibrace	Atomová procenta jednotlivých prvků neznámého vzorku VPSX [%]									
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn	K	O	S
Jednobodová	40,04	4,23	3,60	3,08	0,64	0,03	1,47	0,19	45,93	0,79
Dvoubodová	36,46	5,16	6,81	2,70	0,55	0,04	0,88	0,07	44,78	2,56

4.4 Srovnávací analýza vzorku VPSX a jeho standardů pomocí ICP – OES.

Postupem popsaným v kap. 4.2 byly připraveny roztoky z tuhých vzorků VPSX (struska), VPS14D a VPS24D (standardy).

Přesnější informace o obsahu KOH pro tavení jednotlivých standardů podává opět následující tabulka č. 57.

Tab. č. 57: *Standardy pro stanovení VPSX*

vzorek	navážka tavení		V [ml]		pH roztoku
	standard [g]	KOH	HCl 35%		
VPSX	0,1052	1,06	20		1,41
VPS14D	0,1021	1,01	30		1,42
VPS24D	0,1011	1,06	30		1,43

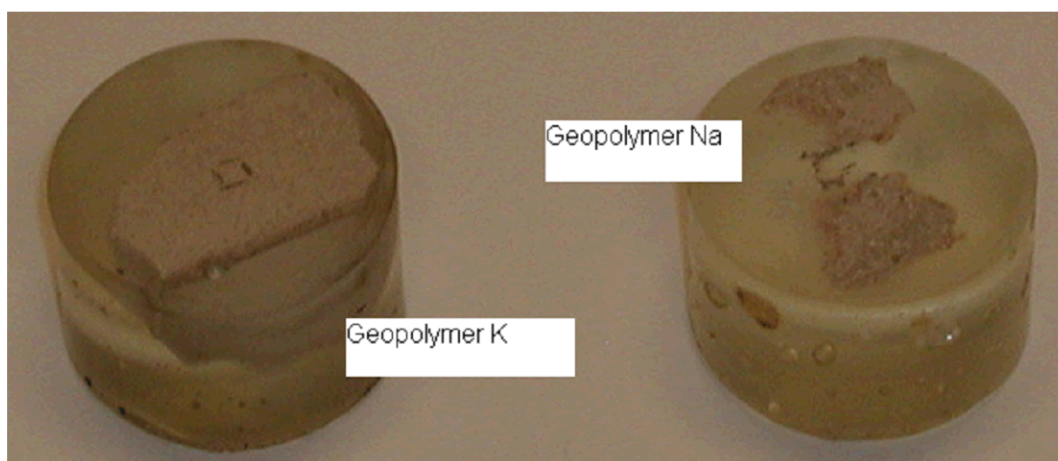
Vzorků bylo opět připraveno víc, nicméně vzhledem k omezeným možnostem byly k analýze ICP – OES (Laboratoř atomové spektrochemie, PřF MU) předány jen tyto tři. Výsledky a jejich diskuse následují v kap. 5.2.2.

4.5 Neznámé vzorky geopolymérů

Předmětem úkolu byly dva vzorky geopolymerních směsí plněné úletovými popílky zkoumané v paralelní diplomové práci [27]. Tyto geopolymery se lišily zastoupením alkalických kovů v podobě oxidů, kdy jeden obsahoval NaOH a sodné vodní sklo – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (vzorek Na) a druhý byl zpracován s draselným vodním sklem $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (vzorek K). Naším úkolem bylo provést co nejpresnější prvkovou analýzu fázového rozhraní popílek – geopolymerní matrice. Jak je popsáno v uvedené práci [27], toto rozhraní má klíčový význam pro mechanické vlastnosti tohoto kompozitního materiálu. Vzhledem ke skutečnosti, že se oba

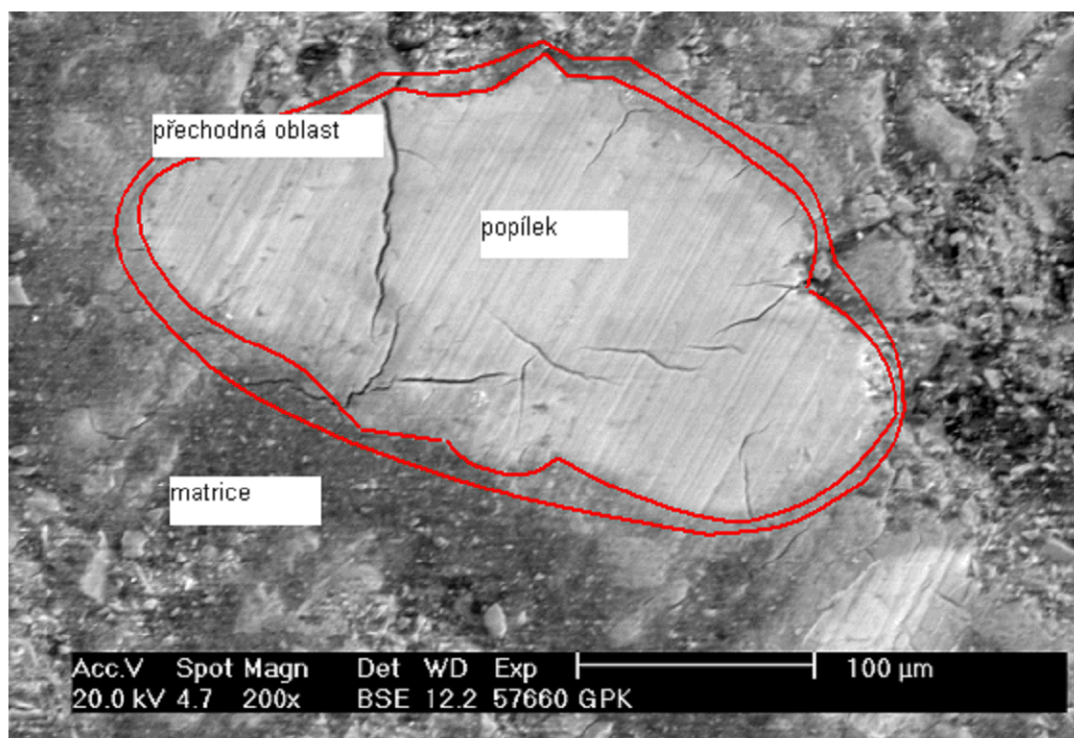
vzorky liší pouze druhem použitého vodního skla, je důležitý přesný popis distribuce obou alkalických kovů právě v tomto rozhraní.

Vzorky byly za studena zality hmotou EPOFIX a ponechány cca 8 hodin k vytvrzení za laboratorní teploty (obr. 58). Po vytvrzení byly vzniklé tablety nejprve hrubě obroušeny na metalografické brusce. Broušení probíhalo za sucha z důvodu citlivosti vzorků. Na broušení byl použit brusný papír SiC (60, 280, 800 a 1200). Na závěr byl vzorek očištěn polyesterovou utěrkou. Takto připravené vzorky viz obr. 58 byly následně nauhličeny a podrobeny EDS analýze.



Obr. č. 58: *Tablety vzorků geopolymerů K a Na*

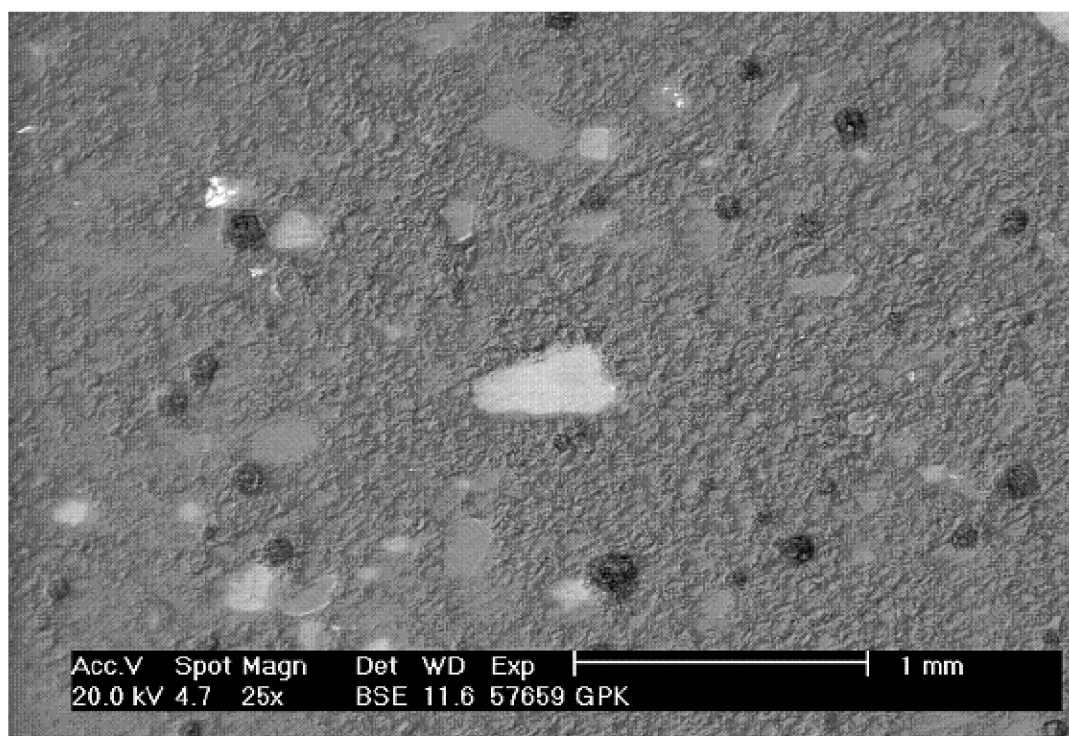
Studována byla přechodová oblast mezi zrnem popílku a matricí o tloušťce cca 40 μm , jež je zobrazena na obr. č. 59. Ze snímku je patrné, že se jedná o značně heterogenní systém



Obr. č. 59: *Zobrazení mikrostruktury K geopolymeru v režimu BSE*

Předběžná EDS plošná analýza byla prováděna při zvětšení 25x bezstandardovou metodou ZAF. Na snímku č. 60 je zobrazen geopolymer K, z měřítka byla spočítána výsledná

analyzovaná plocha. Rozměry snímku jsou 3,75 mm x 2,5 mm z čehož vyplývá že analyzována byla plocha 9,38 mm².



Obr. č. 60: Plošná analýza geopolymery K

Geopolymer Na byl analyzován ze stejné plochy a jejich předběžné ZAF složení udává následující tabulka č. 61.

Tab. č. 61: Předběžné složení geopolymery

Plošná analýza ZAF		
prvky	Atomová [%]	
	GPK1	GPNa1
O	64,95	63,73
Na	2,57	5,78
Mg	0,49	0,00
Al	4,08	5,26
Si	25,08	25,35
P	0,20	0,00
S	0,31	0,00
K	1,06	0,00
Ca	0,86	0,52
Ti	0,20	0,00
Fe	0,19	0,36

Jak bylo zmiňováno výše, hlavním důvodem analýzy bylo studium přechodové oblasti jenž byla podrobena bodové analýze, vždy v určité vzdálenosti od zrna popílku. Takže byla vytyčena přímká kolmá k fázovému rozhraní podél níž byly změřeny koncentrační profily jednotlivých prvků. Na základě požadavku bylo určeno, že dvoubodová standardizace bude

provedena jen pro sodík a draslík, pro orientační popis koncentračních profilů ostatních prvků budou postačovat výsledky získané ZAF analýzou.

Nejprve byly od každého geopolymery vybrány bodové analýzy ve vzdálenosti 17 μm od hranice zrna popílku a přechodové vrstvy (střed přechodové vrstvy). Na základě jejich předběžných složení získaných metodou ZAF, byly připraveny standardy (podobně jako v kap. 4.3.), vždy dva pro daný geopolymer, k tzv. dvoubodové kalibraci. Pro geopolymer Na to byly standardy Na1, Na2 a pro geopolymer K to byly standardy K1, K2 (tab. č. 62).

Tab. č. 62: *Navážené množství jednotlivých sloučenin*

vzorek	připravené standardy [g]									
	Na ₂ CO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	KH ₂ PO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Na1	1,0641	0,0458	0,9046	2,5785	0,0769	0,2320	-	0,3170	0,0261	0,0624
Na2	1,2436	0,0648	1,1036	2,7369	0,0413	0,0219	-	0,0993	0,0063	0,0383
K1	0,3958	-	0,7572	3,9292	-	0,0820	0,5588	0,3352	-	0,0382
K2	0,6079	-	0,9280	4,1125	-	0,0616	0,3805	0,0991	-	0,0188

4.5.1 Příprava pevných standardů pro stanovení geopolymery

Sloučeniny byly navažovány v množstvích (tab. č. 62), následně byly homogenizovány v třecí misce drcením po dobu pěti minut a po přesypání do polyethylenového (PE) sáčku byly promíseny třepáním. Takto připravená směs byla nanesena na ocelový nosič opatřený lepící uhlíkovou páskou. Naneseny byly celkem 4 vzorky jak udává tabulka č. 62. Při nanášení bylo nutno dát pozor aby nedošlo ke vzájemné kontaminaci standardů a přebytečné částice, které nebyly pevně uchyceny na pásce byly odstraněny štětcem.

4.5.2 Stanovení elektronovým mikroskopem

Vzorky byly nauhličený a byly podrobeny EDS analýze obdobným způsobem jaký je popsán v kapitole (4.3.3. Pozorování elektronovým mikroskopem, EDS analýza). Z každého standardu tzn. Na1, Na2, K1, K2 byla provedena plošná analýza, vždy 2x, při zvětšení 25x, což odpovídá analyzované ploše 9,38 mm².

4.5.3 Zpracování dat

Data z SPC souborů byla zpracována stejně jako tomu bylo v kapitole 4.3.4. Zpracování dat. Výsledky a jejich komentář jsou shrnuty v kapitole 5.3.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Standardy k verifikaci ICP – OES

Výsledek analýzy rozpuštěných standardů I a C uvádí tabulka č. 63

Tab. č. 63: *Analýzou zjištěné koncentrace*

vzorky	ICP – OES analýza [mg/l]				
	Si	Al	Ca	Fe	Mg
C	22,59	1,40	-	-	-
I	3,68	2,20	5,23	6,44	9,73

Ze známých navážek, jak udávají tabulky č.39 s 40, byly vypočteny koncentrace teoreticky přítomné v roztoku (tab. 64). Pro snazší porovnání jsou rovněž uvedeny v jednotkách [mg/l]:

Tab. č. 64: *Vypočtena koncentrace*

standardy	výpočet [mg/l]				
	Si	Al	Ca	Fe	Mg
C	36,53	13,79	-	-	-
I	5,45	18,40	8,33	8,15	20,96

Tabulky č. 63 a 64 byly porovnány tak, že bylo od vypočtených koncentrací odečítáno množství zjištěné metodou ICP – OES. Hodnoty v tab. 64 považujeme za správné, neboť známe skutečná množství oxidů, která byla přidána do standardů.

Z následující tabulky č. 65 jsou patrné rozdíly skutečných a zjištěných koncentrací množství jednotlivých složek vyjádřené v [%]. Vzhledem k přesnosti metody ICP a vzhledem k obtížné rozpustnosti oxidových systémů můžeme vysvětlit značné rozdíly zejména nedokonalým rozpuštěním práškových standardů. I přes zmíněnou vizuální kontrolu zřejmě došlo ke vzniku buď koloidních částic, nebo nepostřehnutelných jemnozrnných sraženin. Ačkoliv oba vzorky byly před analýzou transparentní (roztok I nažloutlý vlivem rozpuštěného železa), s odstupem několika týdnů byl u vzorku C dobře pozorovatelný koloidní zákal. Roztoky tedy nejsou dlouhodobě stabilní (což odpovídá skutečností uvedeným v teoretickém úvodu práce). Domněnku potvrzuje i vzájemné porovnání hodnot v tab. 65, kdy je zřejmé, že největší chybou je zatížen výsledek stanovení hliníku. Oxid hlinitý je z analytického hlediska nejhůře rozpustnou složkou systému.

Tab. č. 65: *Procentuální rozdíl vypočtené a analyzované koncentrace*

standardy	odchylka [%]				
	Si	Al	Ca	Fe	Mg
C	38,16	89,85	-	-	-
I	32,46	88,04	37,23	21,02	53,58

Tato část práce má tedy jednoduché závěry. Popsaným způsobem není možné připravit roztok pro ověření složení oxidových standardů na ICP – OES, nicméně bylo zjištěno, že při tomto způsobu přípravy standardů je chyba stanovení Si – 35%, Al – 89% . Lze dále očekávat chybu Ca – 37% a s velkou opatrností (v řádu desítek procent uvažovat chyby Fe – 20 % a Mg – 50%).

5.2 Analýza vysokopecní strusky VPSX

5.2.1 Složení vzorku VPSX získané standardizovanou EDS analýzou

Postupem popsaným v odst. 4.3.4 byly pomocí jednobodové a dvoubodové kalibrace získány dvě varianty složení tuhého vzorku VPSX, které jsou uvedeny v tabulce 66. Obě složení jsou udávána pro ilustraci významu dvoubodové kalibrace. Principiálně se samozřejmě přikláníme k přijetí verze získané dvoubodovou kalibrací.

Tab. č. 66: *Neznámý vzorek strusky VPSX EDS analýza*

kalibrace	Atomová procenta jednotlivých prvků neznámého vzorku VPSX [%]									
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn	K	O	S
jednobodová	40,04	4,23	3,60	3,08	0,64	0,03	1,47	0,19	45,93	0,79
dvoubodová	36,46	5,16	6,81	2,70	0,55	0,04	0,88	0,07	44,78	2,56

5.2.2 Výsledky stanovení ICP-OES

Koncentrace prvků v jednotlivých vzorcích udává tab. 67.

Tab. č. 67: *Výsledek analýzy ICP*

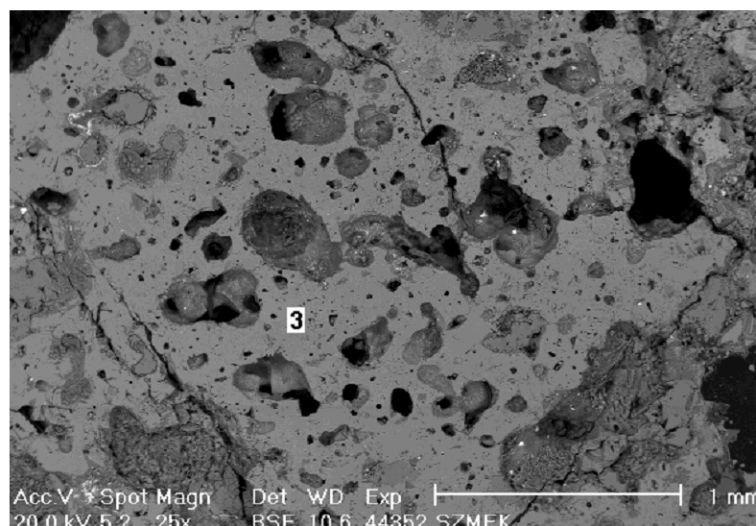
vzorky	AES - ICP analýza, koncentrace prvků v 1l odměrného roztoku [mg/l]						
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn
VPS14D	15,20	0,78	13,25	3,06	0,35	1,03	0,29
VPS24D	13,44	0,51	14,38	3,84	0,34	0,03	1,77
VPSX	16,90	0,70	25,98	4,36	0,33	0,25	0,35

Na první pohled je zřejmé, že množství prvků obsažené ve standardech bylo voleno vhodně pro EDS analýzu vzorku VPSX. Jediným problémem je vysoký obsah vápníku, který lze snadno vysvětlit následujícím způsobem.

Standards byly připravovány na základě výsledku plošné analýzy, na povrchu výbrusu vzorku. (Ne)homogenita vzorku i v rámci tohoto povrchu byla diskutována v odst. 4.3.1. Nicméně, standards byly voleny tak, že odpovídají složení povrchu výbrusu, což je samozřejmě rozhodující, neboť při strukturním výzkumu výbrusů není a ani nemůže být uvažováno objemové složení vzorku (kromě podpovrchové vrstvy a excitačních objemů).

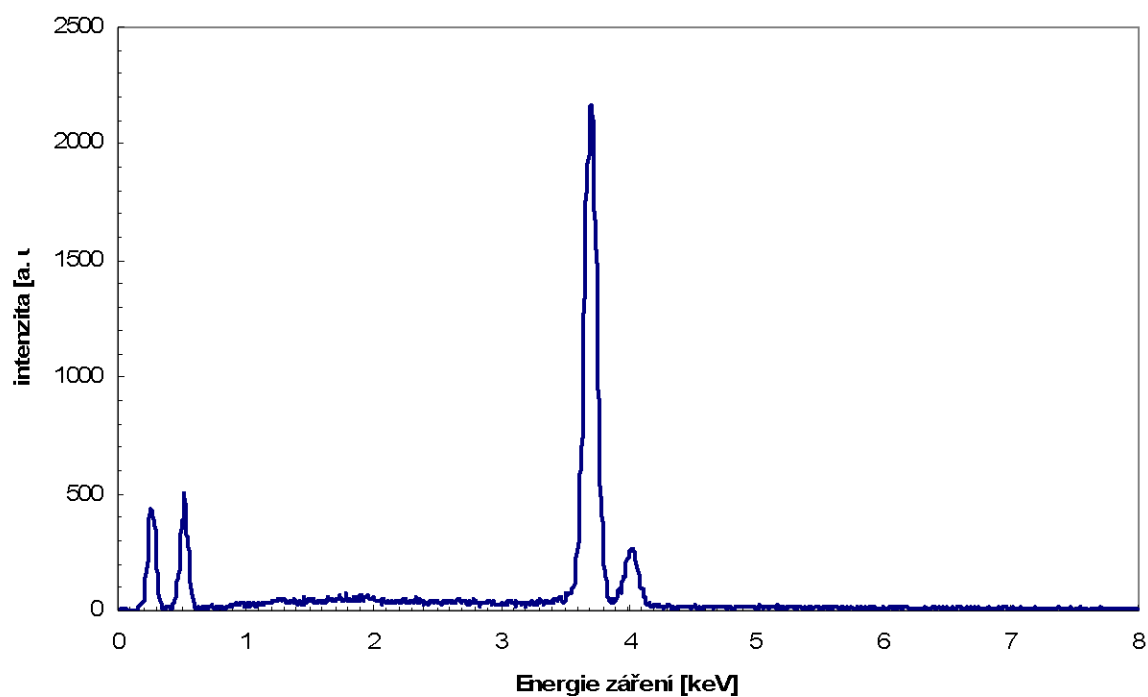
Oproti tomu vzorek VPSX, který byl podroben ICP – OES analýze byl sice po odběru rozdrcen a homogenizován, po rozpuštění takto vzniklého prášku však získáváme informaci o složení v celém objemu zrna (zrn), které byly odebrány k analýze. Lze tedy předpokládat, že v těchto zrnech byly rozsáhlé oblasti tvořené např. téměř čistým CaO, který po popsané přípravě způsobuje mnohem vyšší obsah vápníku, než odpovídá analyzované ploše.

Takovéto oblasti byly jasně prokázány v práci [13], kdy byly pozorovány nejen makroskopické kusy (odst. 4.3.1 obr. 41 – plocha B), ale i oblasti v rámci reprezentativních ploch (obr. 68 – místo 3), kde kromě vápníku a kyslíku nebyly přítomny jiné prvky (obr. 69).



Obr. č. 68: Analyzovaná oblast vzorku VPSX. Spektrum bodu 3 je uvedeno na obr. 69

VPSX - bodová analýza



Obr. č. 69 : EDS analýza bodu 3 na obr.68. Polohy čar odpovídají prvkům následovně: 0,2-C (nelze rozlišit původ ze struktury a z nahličené vodivé vrstvy), 0,5-O, 3,7 a 4,0-Ca.

Obsah hořčíku zjištěný ve strusce je při porovnání s obsahy ve standardech rovněž mírně zvýšen. Tento prvek doprovází vápník i v přírodě a lze tedy u něj očekávat obdobný vliv na porovnatelnost plošné a objemové analýzy, jako byl diskutován u vápníku.

5.2.3 Porovnání výsledků ICP – OES analýzy standardů s jejich skutečným složením

Vzhledem ke skutečnosti, že standardy byly připraveny v naší laboratoři, můžeme uvést koncentrace stanovovaných prvků, které by měly být zjištěny při ideálním převodu standardů do roztoku. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tab. 70.

Tab. č. 70: *Teoretické složení vzorků*

standardy	Výpočet koncentrace prvků v 1l odměrného roztoku [mg/l]						
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn
VPS14D	19,92	6,21	22,05	6,49	1,15	1,27	0,19
VPS24D	16,76	3,78	24,40	8,23	0,56	0,00	1,55

Rozdíly mezi koncentracemi získanými na a koncentracemi vypočtenými uvádí procentuálně tab.71

Tab. č. 71: *Procentuální rozdíl obsahu složek ve standardech*

standardy	Odchylka při převedení do roztoku od výpočtu [%]						
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn
VPS14D	23,71	87,45	39,92	52,84	69,61	19,12	-56,26
VPS24D	19,82	86,52	41,06	53,33	39,65	Nadhodnocen	-14,03
Průměr	22	87	40	53	55	19	-35

Při porovnání s hodnotami v tab. 65 (kap. 5.1) je zřejmé, že se jednalo stejnou systematickou chybou při převodu do roztoku, jako byla diskutována v kap. 5.1. Mírně nižší je chyba pouze v případě křemíku.

5.2.4 Korekce výsledků ICP – OES stanovení složení vzorku VPSX

Vzhledem k tomu, že standardy jsou voleny tak, aby alespoň částečně simulovaly materiál strusky, využijeme tohoto výsledku pro určení složení přibližného vzorku VPSX. Pro výpočet koncentrace každého prvku bude tedy použit faktor daný podílem jeho teoretické hodnoty (tab. 70 ,[mg/l]) a zjištěné hodnoty v případě standardů. Je-li tedy např. Si podhodnocen o 22%, bude jeho faktor $100/78 = 1,28$ a po vynásobení hodnoty zjištěné v roztoku VPSX (tab.67, poslední řádek), získáme korigovaný výsledek, tedy $16,9 \cdot 1,28 = 21,62$ mg/l. Výsledky shrnuje tab. 72.

Tab. č. 72: *Výsledek složení roztoku vzorku VPSX po korekci na nerozpuštěné podíly*

standardy	Výpočet koncentrace prvků v 1l odměrného roztoku [mg/l]						
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn
VPSX	21,62	5,38	43,66	9,29	0,82	0,31	0,27

5.2.5 Složení tuhého vzorku VPSX určené metodou ICP – OES

Hmotnosti prvků v tab. 72 by měly odpovídat absolutním hmotnostem těchto prvků, které byly obsaženy v navážce (odměrná baňka měla objem 1000,00 ml), která činila 0,1052g. Součet uvedených hmotností byl odečten od této hmotnosti navážky, přičemž rozdíl (23,9 mg) byl přisouzen obsahu kyslíku v tuhé navážce. Převodem pomocí molárních hmotností bylo vypočteno složení vzorku (odpovídající korigovaným výsledkům ICP), (tab.73)

Tab. č. 73: Výsledné složení tuhého vzorku VPSX podle ICP-OES

	Obsah prvku [at.%]							
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn	O
VPSX	19,4	5,0	27,4	9,7	0,9	0,2	0,1	37,4

5.2.6 Diskuse k porovnání složení vzorku VPSX podle způsobu jeho analýzy

Porovnáme-li výsledky (tab. 74) získané ZAF bez standardizace, korigovanou ICP – OES a dvoubodově kalibrovanou EDS analýzou, spatříme značné rozdíly. Na první pohled je zřejmý nápadný vysoký obsah vápníku v analýze ICP – OES. V této analýze je navíc obsah kyslíku pouze 37,4 at.%, což je pro takovýto silikátový materiál neobvykle nízká hodnota.

Tab.74: Porovnání celkových výsledků složení VPSX získaných diskutovanými metodami. V případě ICP-OES nebyly stanovovány prvky K a S. Z hlediska účelu analýzy mají jen okrajový význam a jejich stanovení je v případě síry problematické, draslík je v obrovském množství přítomen v roztoku díky alkalickému tavení.

VPSX	[At %]		
	ICP - OES	Standardizace	ZAF
Si	19,4	36,4	15,5
Al	5,0	5,2	4,4
Ca	27,4	6,8	13,8
Mg	9,6	2,7	7,2
Na	0,9	0,6	0,9
Ti	0,2	0,0	0,3
Mn	0,1	0,9	0,4
K	-	0,1	0,5
O	37,4*	44,7	56,5
S	-	2,6	0,5
Σ	100,0	100,0	100,0

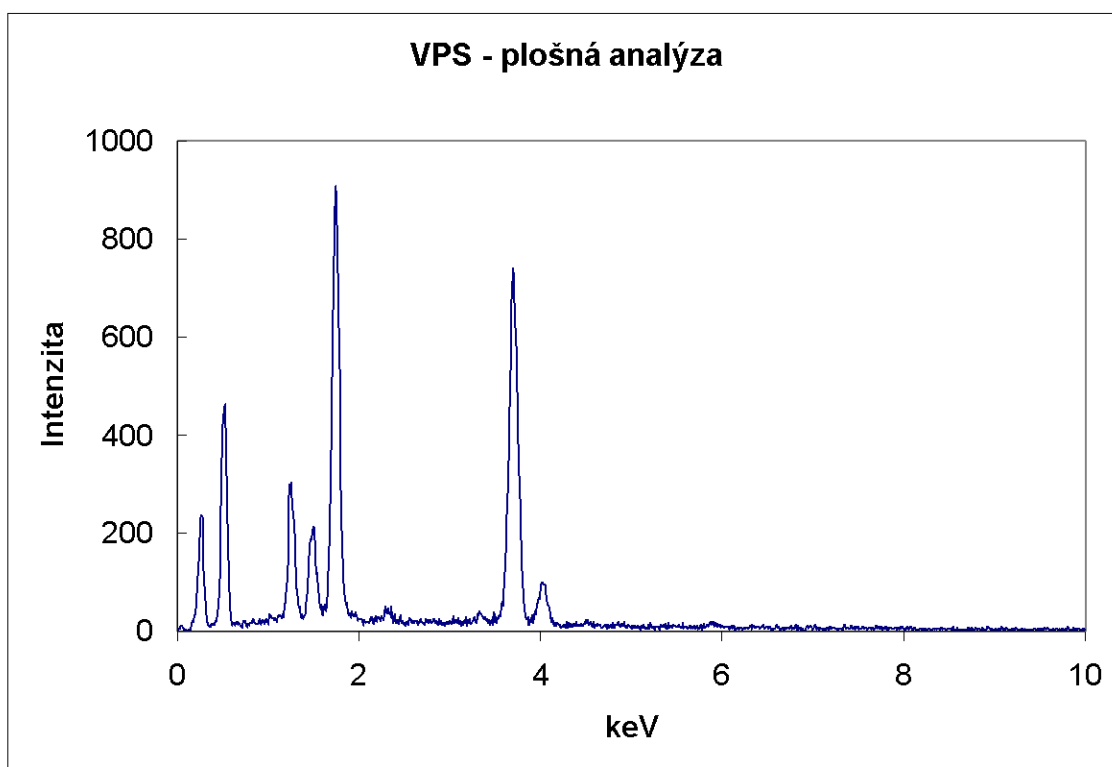
*dopočten do navážky

Tab. č. 75: Porovnání celkových výsledků složení VPSX získaných diskutovanými metodami. Tabulka je porovnáním vzájemných poměrů množství prvků, které neuvažuje obsah kyslíku (viz diskuse 5.2.6)

VPSX	[At %]		
	ICP - OES	Standardizace	ZAF
Si	30,9	66,0	35,6
Al	8,0	9,4	10,1
Ca	43,7	12,3	31,8
Mg	15,5	4,9	16,6
Na	1,4	1,0	2,0
Ti	0,3	0,1	0,7
Mn	0,2	1,6	0,9
K	-	0,1	1,1
S	-	4,6	1,2
Σ	100,0	100,0	100,0

Jak již bylo uvedeno, obsah kyslíku v EDS analýze má zejména v takto komplikovaných soustavách význam okrajový a spíše matoucí. Proto je pro porovnání uvedena tabulka 75, kde jsou shrnuty pouze poměrná zastoupení ostatních prvků kromě kyslíku. I v této tabulce je dobře patrný vysoký obsah Ca podle ICP, výrazně nižší obsah Mg podle dvoubodové kalibrace. Dvoubodová kalibrace také ukazuje podstatně vyšší obsah křemíku ve srovnání s ostatními dvěma analýzami.

Pro vysoký obsah křemíku hovoří jeho velmi výrazný pík (1,8 keV) v analyzovaném spektru (obr.43, pro přehlednost totéž také na obr.76). Lze očekávat, že v této oblasti byl proti průměrnému objemovému složení vyšší obsah křemíku.



Obr. č. 76 : EDS analýza vzorku VPSX. Stejné spektrum jako na obr. 43

Pro porovnání, zda se po eliminaci sporných složek (zejména Ca) z analýzy zlepší podobnost výsledků, byla vytvořena tabulka 77 obsahující vzájemné poměry prvků po vyřazení vápníku – příčiny rozdílů v jeho zastoupení ve výsledcích plošné (EDS) a objemové (ICP) analýzy byly diskutovány v odst. 5.2.2. Zde se projevuje nesoulad v hodnotách hořčíku. tento prvek, jak bylo diskutováno výše, způsobuje obdobné potíže jako vápník.

Po vyloučení hořčíku (tab.78) ze srovnání je již porovnatelnost ve zjištěných obsazích křemíku a hliníku (jako majoritních prvků) poměrně přijatelná. Dále je nutno uvážit, že shoda obsahu Si v korigovaných výsledcích ICP a kalibrované EDS není ani nutná, ani očekávaná, Jak bylo uvedeno výše, analyzovaná oblast vykazovala skutečně nadprůměrný obsah křemíku (obr. 76) a poměr $Si_{ICP} : Si_{kalEDS}$ 55:75 (tab. 75, bez vyloučení hořčíku) je zcela vysvětlitelný.

Po celou dobu těchto porovnání se jeví relativně dobře výsledek ZAF analýzy. V tomto místě připomínáme výsledky v tabulce 47 (odst.4.3.3), kdy ve standardech, které byly námi připraveny s molárním poměrem Ca:Si přibližně 1:1, byl ZAF aproximací vyhodnocen poměr cca 5:1. Z hlediska dosavadních zkušeností s přesností ZAF analýzy v anorganických nekovových materiálech je tedy blízkost výsledků pravděpodobně náhodná.

Tab. č. 77: Porovnání celkových výsledků složení VPSX získaných diskutovanými metodami. Tabulka je porovnáním vzájemných poměrů množství prvků, které neuvažuje obsah kyslíku a vápníku (viz diskuse 5.2.6)

VPSX	[At %]		
	ICP - OES	Standardizace	ZAF
Si	55,0	75,3	52,3
Al	14,2	10,7	14,8
Mg	27,5	5,6	24,4
Na	2,5	1,1	2,9
Ti	0,5	0,1	1,0
Mn	0,3	1,8	1,3
K	-	0,1	1,6
S	-	5,3	1,7
Σ	100,0	100,0	100,0

Tab. č. 78: Porovnání celkových výsledků složení VPSX získaných diskutovanými metodami. Tabulka je porovnáním vzájemných poměrů množství prvků, které neuvažuje obsah kyslíku, vápníku a hořčíku (viz diskuse 5.2.6)

VPSX	[At %]		
	ICP - OES	Standardizace	ZAF
Si	75,9	79,9	69,2
Al	19,6	11,3	19,5
Na	3,5	1,2	3,8
Ti	0,6	0,1	1,3
Mn	0,5	1,9	1,7
K	-	0,2	2,1
S	-	5,6	2,3
Σ	100,1	100,2	99,9

Určitou možností pro porovnání analýz by byla EDS analýza práškového vzorku vzniklého mletím a homogenizací strusky. Tím ovšem zcela ztrácíme korelaci struktury fází a jejich složení, což, jak bylo uvedeno, je hlavní výhodou EDS analýzy.

Diskusi můžeme tedy uzavřít konstatováním, že analýza metodou ICP (po rozpuštění celého objemu vzorků) je s plošnou analýzou takto heterogenního materiálu srovnatelná jen orientačně, u ZAF analýzy byla ověřena její předpokládaná nepřesnost. Dvoubodově kalibrovaná EDS analýza by principiálně pro selektivní analýzu zvolených ploch měla být nejspolehlivější a žádný z diskutovaných výsledků tuto skutečnost nezpochybňuje. Je tedy zřejmé, že metoda může být s výhodou využita pro přesné analýzy koncentrací minoritních prvků i v komplikovaných strukturách. Její využití pro uvažovanou analýzu fázového rozhraní v geopolymerních materiálech je tedy zcela opodstatněné.

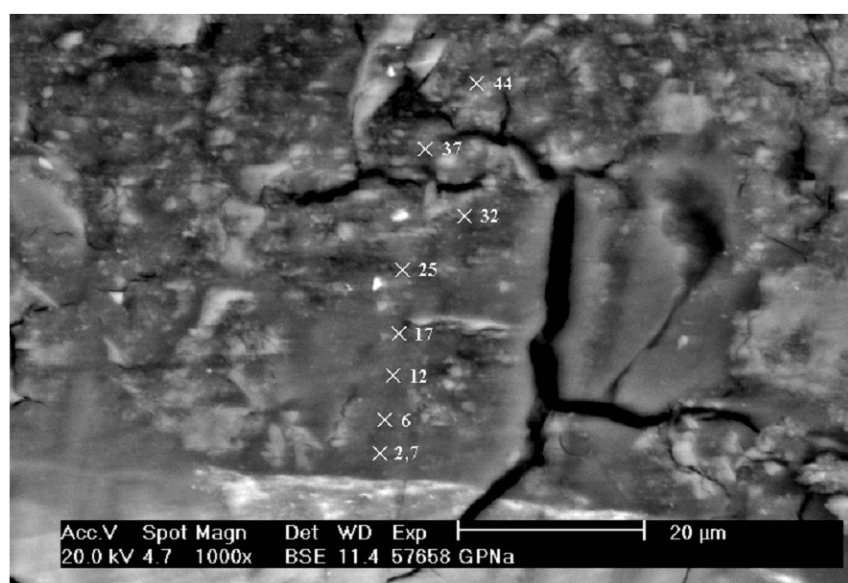
5.3 Analýza fázového rozhraní v geopolymerech GPK a GPNa

Spektra byla vyhodnocena postupem popsáním v kap. 4.3.

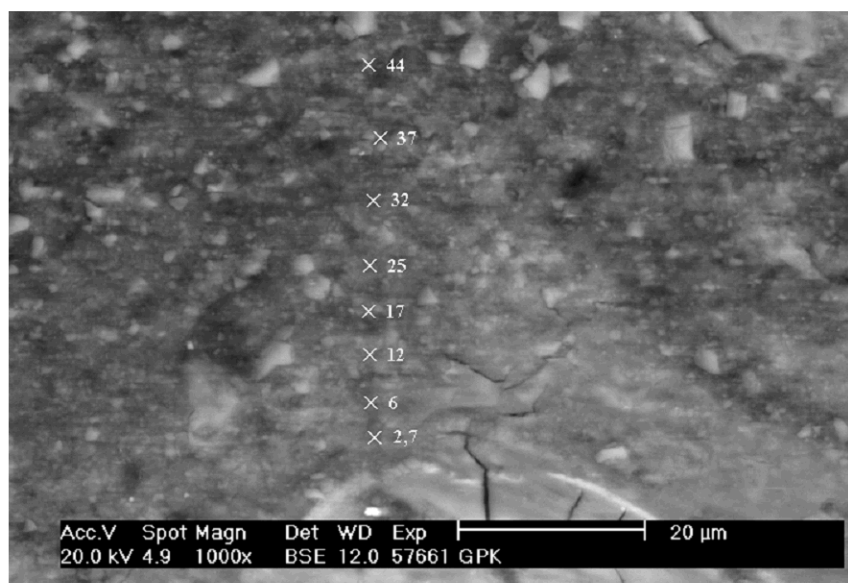
V geopolymery Na byl pro korekci obsahu sodíku stanoven k – faktor 0,18, pro korekci obsahu draslíku 0,07.

V geopolymery K byl pro korekci obsahu sodíku stanoven k – faktor 0,15, pro korekci obsahu draslíku 0,07.

Byl sledován koncentrační profil (obr.79 a 80) rozhraní geopolymery a zrn popílku. Po korekci uvedenými k – faktory byly sledovány obsahy alkálií v závislosti na vzdálenosti od rozhraní popílek/přechodová vrstva. Výsledky jsou shrnuty v tab. 81 a 82. Údaje z těchto tabulek byly vyneseny do grafů (obrázky č. 83 a 84).



Obr. č. 79: Snímek přechodové vrstvy GPNa vyznačeným průběhem EDS analýzy



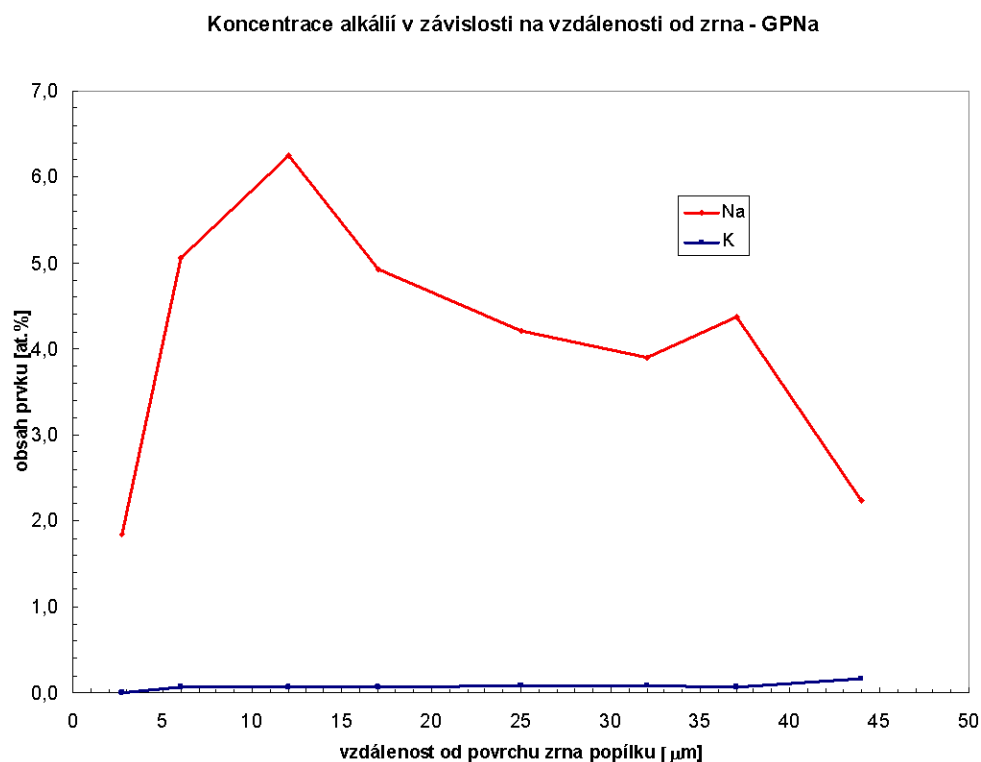
Obr. č. 80: Snímek přechodové vrstvy GPK s vyznačeným průběhem EDS analýzy

Tab. č. 81: *neznámý vzorek Na geopolymeru (přechodová oblast – bodová analýza)*

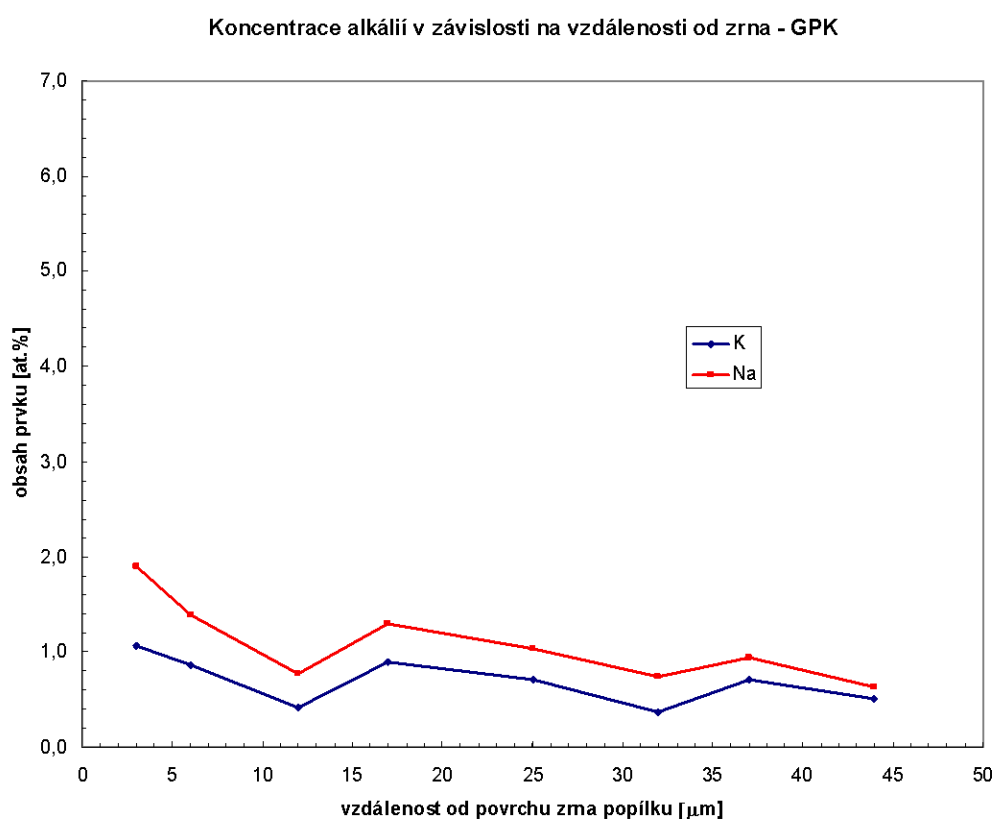
geopolymer Na							
vzorek	poloha	Na			K		
	[μm]	plocha	k - faktor	at%	plocha	k - faktor	at%
		[A. U.]	-	[%]	[A. U.]	-	[%]
GPNa6	3	10,27	0,18	1,8	0,00	0,07	0,0
GPNa7	6	28,07		5,1	0,92		0,1
GPNa8	12	34,68		6,2	0,92		0,1
GPNa9	17	27,42		4,9	1,00		0,1
GPNa10	25	23,36		4,2	1,14		0,1
GPNa11	32	21,65		3,9	1,27		0,1
GPNa12	37	24,25		4,4	0,95		0,1
GPNa13	44	12,40		2,2	2,24		0,2

Tab. č. 82: *neznámý vzorek K geopolymeru (přechodová oblast – bodová analýza)*

geopolymer K							
vzorek	poloha	Na			K		
	[μm]	plocha	k - faktor	at%	plocha	k - faktor	at%
		[A. U.]	-	[%]	[A. U.]	-	[%]
GPK7	3	12,68	0,15	1,9	15,21	0,07	1,1
GPK8	6	9,32		1,4	12,34		0,9
GPK9	12	5,19		0,8	6,02		0,4
GPK10	17	8,61		1,3	12,82		0,9
GPK11	25	6,92		1,0	10,14		0,7
GPK12	32	4,92		0,7	5,23		0,4
GPK13	37	6,25		0,9	10,25		0,7
GPK14	44	4,21		0,6	7,23		0,5



Obr. č. 83: Obsah alkálií – Geopolymer Na. Koncentrační profil získaný metodou EDS s dvoubodovou kalibrací.



Obr. č. 84: Obsah alkálií – Geopolymer K. Koncentrační profil získaný metodou EDS s dvoubodovou kalibrací. Rozsah osy koncentrace je záměrně nastaven do hodnoty 7,0 at.% pro porovnání s grafem na obr., 83.

Z grafů na obrázcích č 83 a 84 je zřejmý rozdíl v obsahu draslíku v obou rozhraních. tento výsledek vzhledem k popsanému původu vzorků není překvapující. Výskyt draslíku v geopolymu Na (na úrovni 0,1 at.%, tj., na úrovni nejlepší chyby měření) lze snadno odůvodnit jeho obsahem v popílku, případně kontaminací metakaolinu.

Na křivkách jsou patrné výkyvy. První bod v případě vzorku GPNa (Obr.83) je jednoznačně ovlivněn blízkostí částice popílku do které patrně zasáhl excitační objem mikroanalýzy. Jinak je z grafu patrná klesající tendence koncentrace sodíku se vzdáleností od fázového rozhraní. Koncentrace draslíku je na úrovni chyby měření a její velmi slabý nárůst (0,0 – 0,2%) nemá smysl interpretovat.

Ve vzorku GPK vykazují koncentrace obou alkálií stejný průběh, zjevně klesají se změnou polohy od fázového rozhraní směrem do matrice. Výrazné propady při polohách 12 a 32 mikrometrů lze zdůvodnit přítomností částic oxidu křemičitého [27].

Na uvedených závislostech je velmi nápadný rozdíl celkové koncentrace alkalických kovů v systému při porovnání vzorku GPNa a GPK. Zjednodušeně jsou tyto rozdíly vyjádřeny v tab. 85.

Tab. č. 85: *Obsah alkalických kovů - standardizace*

Geopolymery - dvoubodová kalibrace				
prvek	GPNa		GPK	
	Okraj-popílek (6 μm)	Okraj-matrice (44μm)	Okraj-popílek (6 μm)	Okraj-matrice (44μm)
	[at. %]		[at. %]	
Na	5,1	2,2	1,9	0,6
K	0,0	0,2	1,1	0,5

Pro následující diskusi budeme považovat obsah draslíku v GPNa za nulový. Zatímco v GPNa je obsah alkálie při povrchu popílku 5 at.% ve stejném bodě systému GPK je celkový obsah alkálií 3 at.%. Porovnáme-li iontové poloměry obou alkalických kovů, tedy 102 pm pro Na a 138 pm pro K, a z nich vyplývající objemy kationtů $4,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ resp. $11,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, lze porovnáním těchto objemů snadno vysvětlit tyto rozdíly. Objem zaujímaný např. 5 množstevními díly Na^+ bude činit ($5 \cdot 4,4 =$) 22 objemových dílů, při přítomnosti jednoho množstevního dílu K^+ ve stejném prostoru bude zaplněno ($1 \cdot 11,0 =$) 11 objemových dílů draslíkem a pro sodík zůstává 11 objemových dílů. Do tohoto zbylého prostoru se vejde $11/4,4 = 2,5$ objemových dílů Na^+ . To tedy přibližně odpovídá námi nalezenému poměru látkových koncentrací K:Na při povrchu popílku 1:2. Obdobným způsobem lze odvodit že poměr alkálií v přechodové zóně odpovídá i na jejím rozhraní s matricí, kde je v GPNa obsah Na 2 at.% a při jeho náhradě 0,5% K^+ z uvedeného výpočtu zbývá pro Na^+ prostor odpovídající 0,6 at.%, což relativně věrně souhlasí s našimi výsledky.

Při uvedené diskusi je třeba pamatovat na skutečnost, že se jedná o diskusi poměrů objemového působení jednotlivých iontů, neboť tyto samozřejmě nevyplňují prostor samy, ale zaujímají pozice v aluminosilikátové struktuře. Skutečností však zůstává nezpochybnitelnost zjednodušujícího tvrzení, že kde může být umístěn jeden kationt K^+ , tam se vejdou tři kationty Na^+ .

Uvedená diskuse vlivu iontových poloměrů má pro předkládanou diplomovou práci ještě jeden zcela zásadní význam. Pokusíme se o uvedené odvození s výsledky obdržnými bezstandardovou ZAF analýzou. Její výsledky pro odpovídající body fázového rozhraní jsou shrnuty v tab. 86

Tab. č. 86: Obsah alkalických kovů – ZAF

Geopolymery - metoda ZAF				
prvek	GPNa		GPK	
	Okraj-popílek (6 μm)	Okraj- matrice (44μm)	Okraj-popílek (6 μm)	Okraj-matrice (44μm)
	[at. %]		[at. %]	
Na	12,2	6,6	3,8	3,7
K	0,3	0,5	2,0	2,3

Pokud vyčíslíme výše uvedené odvození vychází pro souřadnici 6μm teoretický poměr Na:K 7:2, výsledek ZAF odpovídá poměru 4:2 – ve struktuře by musely zůstat “prázdné” pozice, v souřadnici 44μm by se naopak vedle 2,3 at.% K⁺ “vešlo” pouze 1,6 at.% Na⁺. Výsledek ZAF uvádí 3,7 at.%, struktura by tedy byla alkáliemi “přeplněná”.

Podrobně je tento výpočet uveden v tabulkách 87 a 88.

Tab. č. 87 Srovnání teoretických(získaných z iontových objemů K a Na) a zjištěných at. % Na a K

Geopolymer - dvoubodová standardizace								
GP Na		GP K						
at.% Na	Referenční objem (RO)	at.%K	Objem K	Volný objem (VO) = RO- Objem K	at.% Na odpovídající VO	Teoretický Poměr at% K:Na	Skutečná at.% Na	Skutečný poměr at% K:Na
5,1	5,1. 4,4 = 22,4	1,1	1,1.11,0 = 12,1	22,4-12,1= 10,3	10,3/4,4= 2,3	1,1:2,3= 1,0:2,1	1,9	1,0 : 1,7
1,9	2,2. 4,4 = 9,7	0,5	0,5.11,0= 5,5	9,7-5,5 = 4,2	4,2/4,4 = 1,0	0,5 : 1 = 1,0:2,0	0,6	1,0: 1,2

Tab. č. 88 Srovnání teoretických(získaných z iontových objemů K a Na) a zjištěných at. % Na a K

Geopolymer - metoda ZAF								
GP Na		GP K						
at.% Na	Referenční objem (RO)	at.%K	Objem K	Volný objem (VO) = RO- Objem K	at.% Na odpovídající VO	Teoretický Poměr at% K:Na	Skutečná at.% Na	Skutečný poměr at% K:Na
12,2	12,2. 4,4 = 53,7	2	2,0.11,0 = 22,0	53,7-22,0= 31,7	31,7/4,4= 7,2	2,0: 7,2= 1,0:3,6	3,8	1,0 : 1,9
6,6	6,6. 4,4 = 29,0	2,3	2,3.11,0= 25,3	29,0-25,3 = 3,7	3,7/4,4 = 0,8	2,3 : 0,8 = 1,0:0,3	3,7	1,0: 1,6

Můžeme konstatovat že v rámci této práce se jedná o poslední a nejmarkantnější důkaz správnosti metody dvoubodově kalibrované EDS analýzy.

Je patrné že u obou geopolymerů má tvrdost klesající tendenci s rostoucí vzdáleností od zrna popílku.

6 ZÁVĚR

V práci byl podán úvod do problematiky anorganických materiálů používaných a vznikajících při průmyslových vysokoteplotních procesech (žáruvzdorné vyzdívky, strusky, popílký). Byly diskutovány možnosti a využití EDS analýzy ve výzkumu těchto materiálů, jakož i možnosti převodu těchto materiálů do roztoku pro další analytická stanovení.

Při analýze jednoduchých oxidových standardů bylo zjištěno, že prosté alkalické tavení následované kyselým výluhem není postačující pro úplný převod takového vzorku do roztoku. Připravené roztoky navíc nejsou dlouhodobě stabilní a časem v nich dochází ke vzniku jemnozrnných sraženin a koloidů. Zároveň bylo ovšem také zjištěno, že při zachování postupu přípravy roztoku jsou při následné ICP – OES analýze nalezeny vždy stejné chyby stanovení pro daný prvek (pro Si je to 25 – 30%, Al 90%, Mg 50%). Tato skutečnost umožňuje následnou korekci výsledků neznámých vzorků.

Při analýze vysokopecní strusky bylo konstatováno, že pro účely ověření metod a porovnání jejich výsledků je tento materiál příliš heterogenní při poměrně komplikovaném chemickém složení. Jednoznačným závěrem je, že výsledky ICP – OES analýzy nemohou být porovnávány s výsledky EDS plošné analýzy. Při přípravě roztoku pro ICP – OES je rozpouštěn prášek vzniklý rozdrčením určitého objemu strusky a složení roztoku tak odpovídá určitému objemovému průměru. Oproti tomu při EDS analýze, i když je spektrum snímáno z plochy až 9,38 mm², stále se jedná o analýzu v určité rovině vzorku, zejména pak se zachovaným uspořádáním heterogenit.

Možným řešením je samozřejmě mletí strusky za vzniku homogenního prášku a následná EDS analýza tohoto “objemového průměru“. To ovšem popírá účel EDS analýzy, která slouží zejména k informaci o složení jednotlivých strukturních složek při jejich původním uspořádání v materiálu. Na druhou stranu, tento způsob můžeme doporučit jako rychlou a efektivní metodu určení průměrného složení vzorku. Lze snadno porovnat, že takováto analýza je otázkou přibližně jedné hodiny (včetně mletí vzorku a evakuace mikroskopu), zatímco rozpouštění vzorku (navíc velmi diskutabilní!) je otázkou mnoha hodin (bez záruky stability vzniklého roztoku).

Přes výše uvedené skutečnosti můžeme uvést, že postup EDS analýzy s dvoubodovou kalibrací byl úspěšně ověřen, a to zejména pro stanovení minoritních složek s přesností až 0,1 at.%. Definitivní výsledek našeho stanovení složení dodaného vzorku vysokopecní strusky je uveden v tab. 89.

Tab. č. 89: Závěrečný výsledek stanovení složení vzorku vysokopecní strusky ve zkoumané oblasti

	Složení neznámého vzorku VPSX [%]									
	Si	Al	Ca	Mg	Na	Ti	Mn	K	O	S
[at. %]	36,5	5,2	6,8	2,7	0,6	0,0-0,1	0,9	0,1	44,8	2,6

Další doporučení plynoucí z výsledků se týkají přípravy standardů. Pro přípravu práškových standardů z jednoduchých sloučenin doporučujeme z těchto látek nejprve vytřídit jemnozrnnou frakci (např. do 25 μm) a tuto frakci teprve použít při vlastní navážce sloučeniny.

Z hlediska tepelné historie zkoumaného materiálu a standardu rovněž stojí za zvážení v některých případech práškový standard žíhat (v platinovém kelímku) např. 2h/1300°C. Po vychladnutí je možno vzniklý produkt opět pomlít (ICP – OES i EDS) nebo pracovat s jeho výbrusem (jen EDS).

Při analýze fázového rozhraní geopolymerních materiálů byla námi navržená metoda úspěšně využita pro popis koncentračních profilů alkálií ve fázových rozhraních. Při řešení tohoto úkolu byla jednoznačně prokázána správnost postupu metody dvoubodové kalibrace (metoda ZAF opět prokázala obrovskou nepřesnost). Důkaz byl proveden porovnáním zjištěných koncentrací alkalických kovů v různých bodech zkoumané oblasti a jejich teoreticky možných koncentrací vypočítaných na základě jejich iontových poloměrů.

Získané koncentrační profily byly využity v práci [27]. Po eliminaci bodů, které vybočovaly z nalezených trendů (v důsledku zasažení částic oxidu křemičitého) byly koncentrační profily proloženy mocninnými funkcemi (v GPNa $c_{[at\%Na]} = 11,2 \cdot x_{[\mu m]}^{-0,32}$, V GPK $c_{[at\%Na]} = 2,7 \cdot x_{[\mu m]}^{-0,32}$, $c_{[at\%K]} = 1,3 \cdot x_{[\mu m]}^{-0,20}$)

Na základě rozměrové analýzy vztahů mezi mechanickými parametry materiálu a po vyhodnocení profilu mikrotvrdosti v přechodové vrstvě byla vyslovena hypotéza, že koncentrace alkalických kationtů ovlivňuje zejména Youngův modul pružnosti přechodové vrstvy, zatímco druh kationtů určuje pevnost materiálu.

Lze konstatovat, že vytýčené cíle byly v souladu se zadáním diplomové práce splněny v plném rozsahu.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] J. Hlaváč, *Základy technologie silikátů (druhé upravené vydání)* Praha 1998, s 375, SNTL- Nakladatelství technické literatury
- [2] P. Hašek, P. Tvardek D.Jančar, *Stanovení průběhu entalpie vyzdivky pro modelování oběhu licích pánví v podmínkách ocelárny MITTAL STEEL Ostrava*, METAL 2005, Hradec nad moravicí 24.-26.5.2005, CD-ROM, obrázek
- [3] R. Setnička, *Metalurgie oceli – návody do cvičení VUT v Brně*, Rektorát VUT
- [4] J. Šenberger, *Metalurgie oceli a odlitky VUT v Brně* Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno
- [5] M. Beks, *Stavební materiály a výrobky* [<http://www.stavebnitechnologie.cz>] citováno 8.5.2009
- [6] V. Křesťan a kol. *Analýza skelných materiálů a surovin pro jejich výrobu* Nakladatelství PRÁH rok 2001
- [7] P. Klouda *Moderní analytické metody*, nakl. Pavel Klouda Ostrava 2003
- [8] B. L. Gabriel *SEM EDX* American society for metals, metal park Ohio 44073, citováno 19.2.2007
- [9] L. Ptáček a kol. *Nauka o materiálu I* Akademické nakladatelství CERM, s.r.o.
- [10] L. Sommer *Základy analytické chemie II* Brno 2000
- [11] F. Eggert [www.microanalyst.net] citováno 8. 5. 2009
- [12] *Chapter nine* [http://epmalab.uoregon.edu/pdfs/Corrections3%20_Chap%209_.pdf] citováno 6.7.2007
- [13] V. Szmek *Napadení žáruvzdorné vyzdivky konvertorů tekutou ocelí*, bakalářská práce, VUT v Brně
- [14] J. Berjonneau, P. Prigent a J. Poirier *The developement of a thermodynamic model for Al_2O_3 – MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags* *Ceramics International* 35 (2009) 623–635
- [15] M. Van Ende a kol. *Degradation of MgO – C refractories by MnO – rich stainless steel slags* *Ceramics International* (2009)
- [16] E. Lataste a kol. *Microstructural and mechanical consequences of thermal cycles on high zirconia fuse – cast refractory* *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 587–594
- [17] M. Guo a kol. *Interaction of Al_2O_3 rich slag with MgO – C refractories during VOD refining – MgO and spinel layer formation at the slag/refractory interface* *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1053–1060
- [18] J. Setién, D. Hernández a J. J. González *Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material* *Construction and Building Materials* 23 (2009) 1788–1794
- [19] H. Soll – Morris, C. Sawyer a kol. *The interaction of spherical Al_2O_3 particles with molten Al_2O_3 – CaO – FeO_x – SiO_2 slags* *Fuel* 88 (2009) 670–682
- [20] I. Akın Altun a I'smail Yilmaz *Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement* *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1247–1249.
- [21] M. Tossavainen a kol. *Characteristics of steel slag under different cooling conditions* *Waste Management Accepted* 8 August 2006
- [22] I. Ozdemir, S. Yilmaz *Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag* *Journal of Materials Processing Technology* 183 (2007) 13–17
- [23] B. G. Kutchko, A. G. Kim, *Fly ash characterization by SEM–EDS* *Fuel* 85 (2006) 2537–2544

- [24] A. Kara a kol. *Development of a multipurpose tile body: Phase and microstructural development* Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 3769–3782
- [25] Ch. Gong, N. Yang *Effect of phosphate on the hydration of alkali-activated red mud-slag cementitious material* Cement and Concrete Research 30 (2000) 1013–1016
- [26] A. Karamberi, K. Orkopoulos, A. Moutsatsou *Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products* Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 629–636
- [27] J. Wasserbauer *Lokální zkoušky mechanických vlastností materiálů*, VUT v Brně 2009
- [28] EDAX [<http://www.edax.com>]

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

SEM	elektronový mikroskop
EDS/EDX	(energy dispersive X – ray) detektor RTG záření
XRD	(X – ray diffraction) analýza difrakce RTG záření
WDS	(wavelength – dispersive spectroscopy) detektor vlnových délek
VPSX	vyskopecní struska
BSE	(backscattering electron) zpětně rozptýlené elektrony
SE	(secondary electron) sekundární elektrony
CL	(cathodoluminescence) katodoluminiscence = světelné záření
RTG	Rentgenovo záření
CRT	obrazovka typu (cathode – ray tube)
FWHM	(full width with half maximum) šířka čáry záření.
K, L, M, N	energetické hladiny (hlavní kvantové čísla)
ZAF	Z znamená protonové číslo, A absorpční jevy a F fluorescenční jevy. (dohoromady vyjadřuje metodu stanovení bez použití standardu)
<i>C</i>	koncentrace jako hmotnostní zlomek
<i>I</i>	intenzita detekovaného RTG záření
<i>s, u, i</i>	standard, neznámý vzorek a druh prvku
<i>k</i>	je korekční faktor
<i>F</i>	korekce pro fluorescenci jako tzv. <i>F</i> faktor
<i>Z</i>	faktor závisující na protonovém čísle
<i>A</i>	absorpční faktor.
<i>U_{0,i}</i>	přepětí
ICP OES	Indukčně vázané plasma – optická emisní spektroskopie
DSC	(differential scanning calorimetry) diferenciální skenovací kalorimetrie
EAF	elektrické pece
ASCMg	systém Al ₂ O ₃ /SiC/C/MgAl ₂ O ₄
C ₃ S	trikalcium silikát
C ₂ S	dikalcium silikát
CSH	kalcium silikát hydrát
AARS	alkalicky aktivované směsi hlušiny z Bayerovy výroby hliníku a strusky
A až I	standards
SPC	primární soubor dat vygenerovaný SEM
<i>A</i>	plocha píku
<i>x_c</i>	poloha píku přes střed
<i>y₀</i>	počátek intenzity
<i>w</i>	(width) šířka čáry
<i>n</i>	látkové množství (mol)
<i>m</i>	hmotnost (g)
<i>Mr</i>	relativní molekulová hmotnost (g/mol)
at.%	atomová procenta
[A.U.]	vlastní jednotky (arbitrary units)
<i>O</i>	fluorescenční faktor
<i>Ω</i>	překlep v [12], jedná se o fluorescenční faktor <i>O</i>
<i>r</i>	absorpční rozhraní
<i>ω</i>	fluorescence
<i>?</i>	suma, součtový znak (přejato z [12]).
<i>Σ</i>	součtový znak

S	korekce brzdné síly
i, j	označení daného prvku
C	koncentrace jako hmotnostní zlomek
E_0	hrana série maximální energie mezi orbitaly, kterou je možno dodat aniž by došlo k vyražení elektronu
R	faktor zpětně rozptýlených elektronů
$U_{0,i}$	přepětí
f	absorpční faktor
μ	hmotnostní absorpční koeficient
PTFE	polytetrafluorethylén (teflon)
PE	polyethylén
PP	polypropylén
Si _{ICP}	křemík stanovený ICP – OES
Si _{kalEDS}	křemík stanovený EDS za použití standardů

PŘÍLOHA

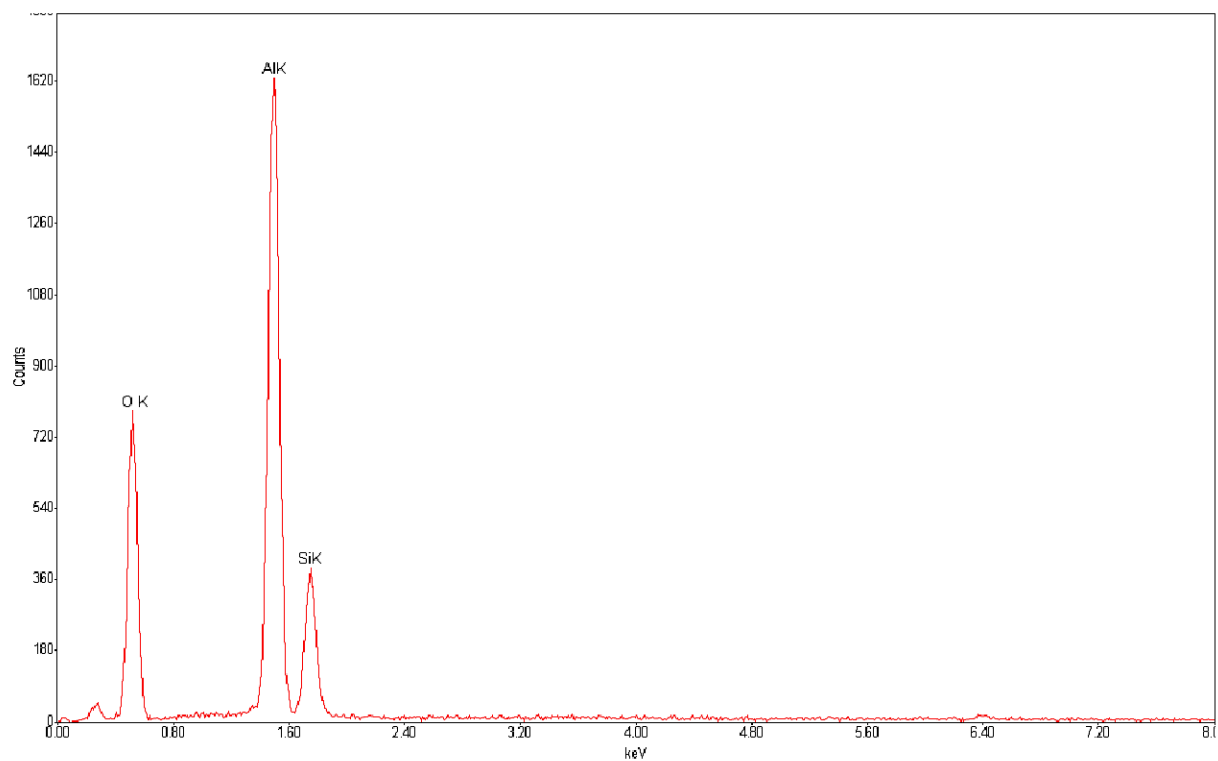
V následující příloze jsou vyobrazena spektra vyhodnocovaná v rámci předkládané diplomové práce. Na ose x je vždy vynesena energie záření [keV], na ose y je vynesena četnost pulsů, tedy intenzita [counts]. Spektra jsou v příloze označena podle níže uvedeného seznamu. Je třeba podotknout, že pro každý vzorek je zobrazeno jen jedno spektrum. U všech vzorků však bylo provedeno pro ověření a statistiku více plošných analýz (tři až pět), u mnoha vzorků bylo provedeno až deset bodových analýz. Při zobrazení všech spekter by patrně rozsah přílohy přesáhl rozsah textu diplomové práce.

Seznam zobrazených spekter

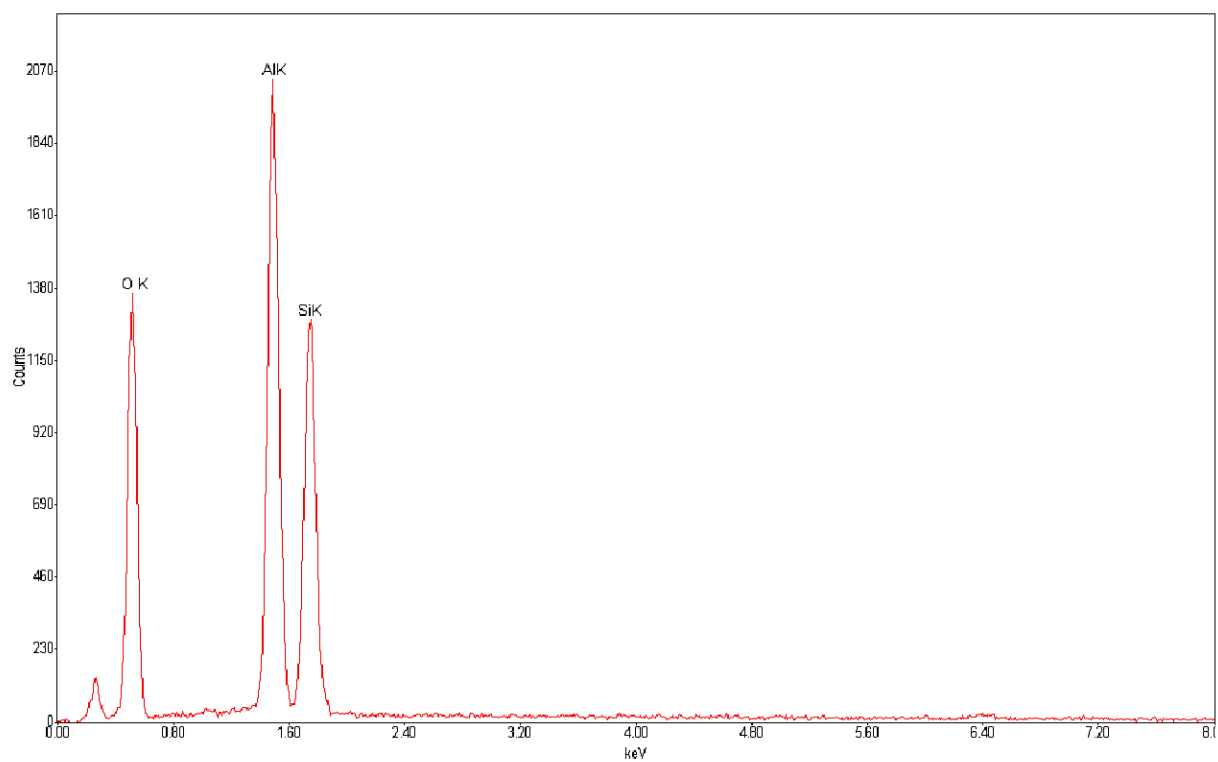
- 1 Oxidový standard A (kap.4.2)
- 2 Oxidový standard B (kap.4.2)
- 3 Oxidový standard C (kap.4.2)
- 4 Oxidový standard D (kap.4.2)
- 5 Oxidový standard E (kap.4.2)
- 6 Oxidový standard F (kap.4.2)
- 7 Oxidový standard G (kap.4.2)
- 8 Oxidový standard H (kap.4.2)
- 9 Oxidový standard I (kap.4.2)

- 10 Oxidový standard pro strusku VPS4D (kap.4.3)
- 11 Oxidový standard pro strusku VPS14D (kap.4.3)
- 12 Oxidový standard pro strusku VPS24D (kap.4.3)
- 13 vzorek vysokopecní strusky VPSX (kap.4.3)

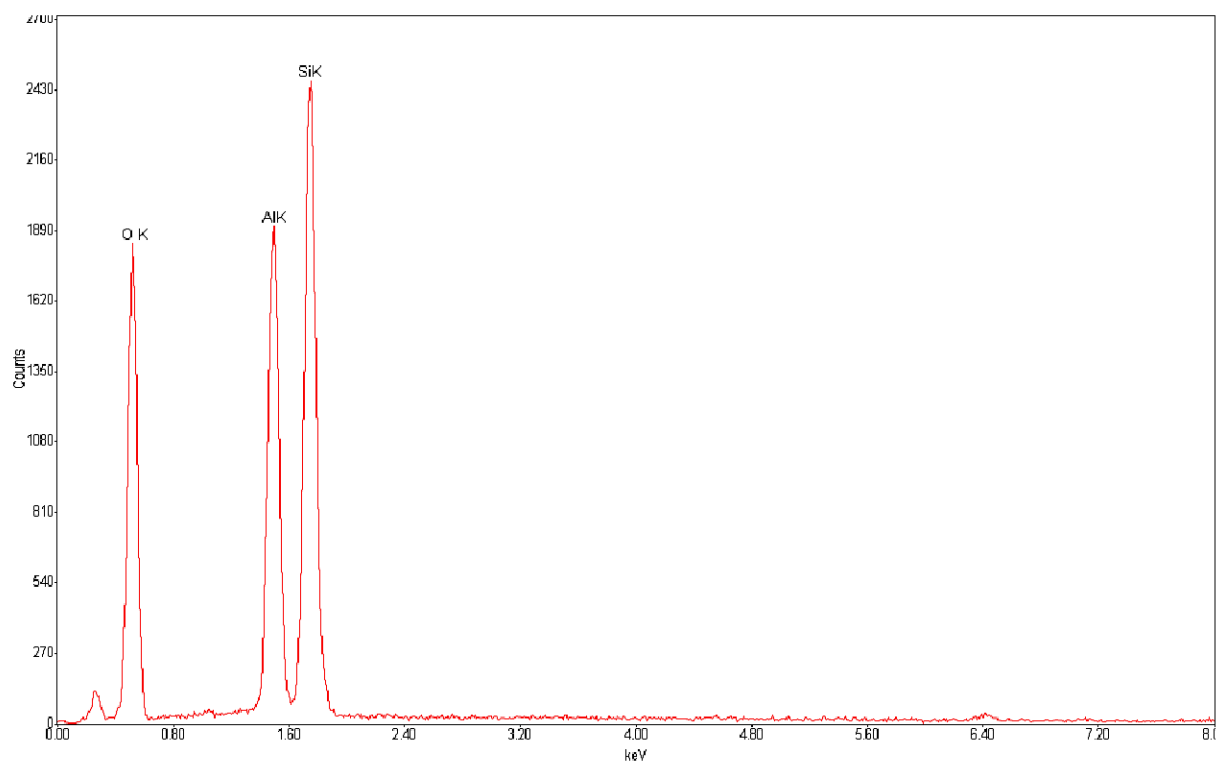
- 14 GPNa6 – spektrum přechodové oblasti, 3 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 15 GPNa7 – spektrum přechodové oblasti, 6 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 16 GPNa8 – spektrum přechodové oblasti, 12 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 17 GPNa10 – spektrum přechodové oblasti, 25 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 18 GPNa11 – spektrum přechodové oblasti, 32 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 19 GPNa12 – spektrum přechodové oblasti, 37 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 20 GPNa13 – spektrum přechodové oblasti, 44 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 21 GPK7 – spektrum přechodové oblasti, 3 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 22 GPK8 – spektrum přechodové oblasti, 6 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 23 GPK9 – spektrum přechodové oblasti, 12 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 24 GPK11 – spektrum přechodové oblasti, 25 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 25 GPK12 – spektrum přechodové oblasti, 32 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 26 GPK13 – spektrum přechodové oblasti, 37 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 27 GPK14 – spektrum přechodové oblasti, 44 μm od fázového rozhraní (kap.4.5.)
- 28 GPNa9 – oxidový standard připravený z výsledku ZAF v GPNa 17 μm (kap.4.5.)
- 29 GPK10 – oxidový standard připravený z výsledku ZAF v GPK 17 μm (kap.4.5.)



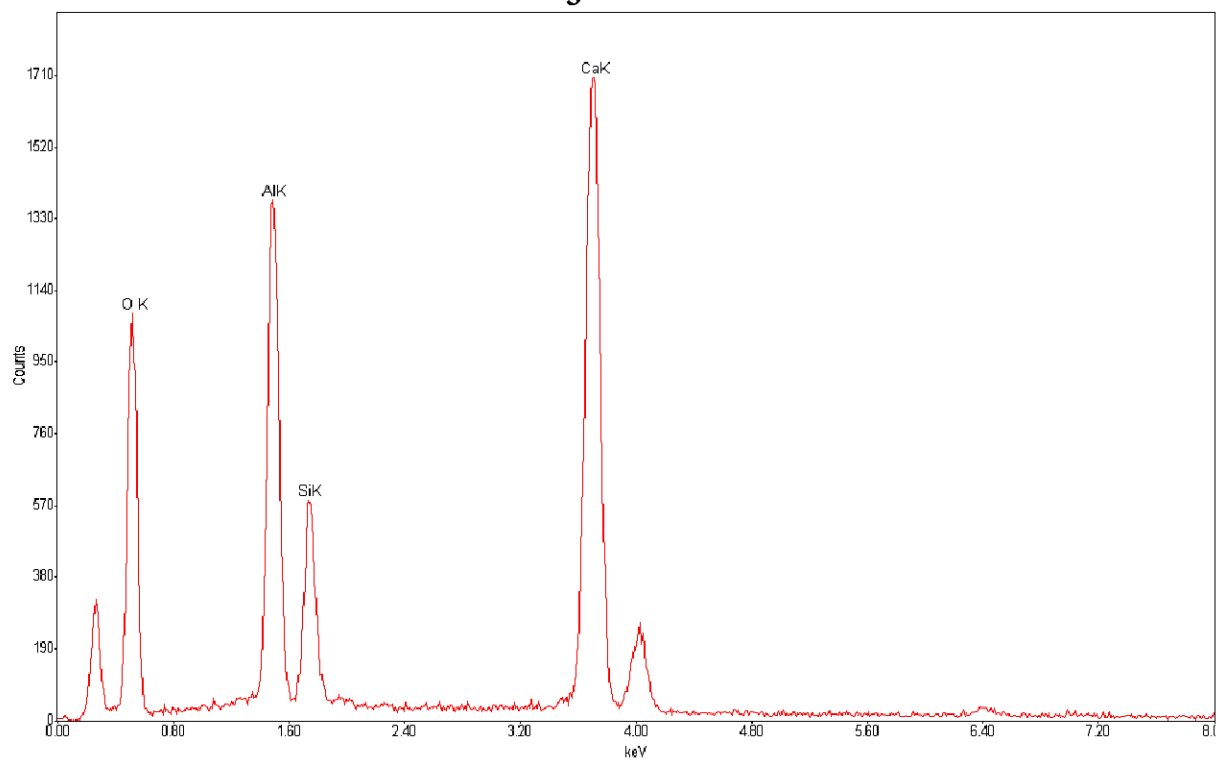
1



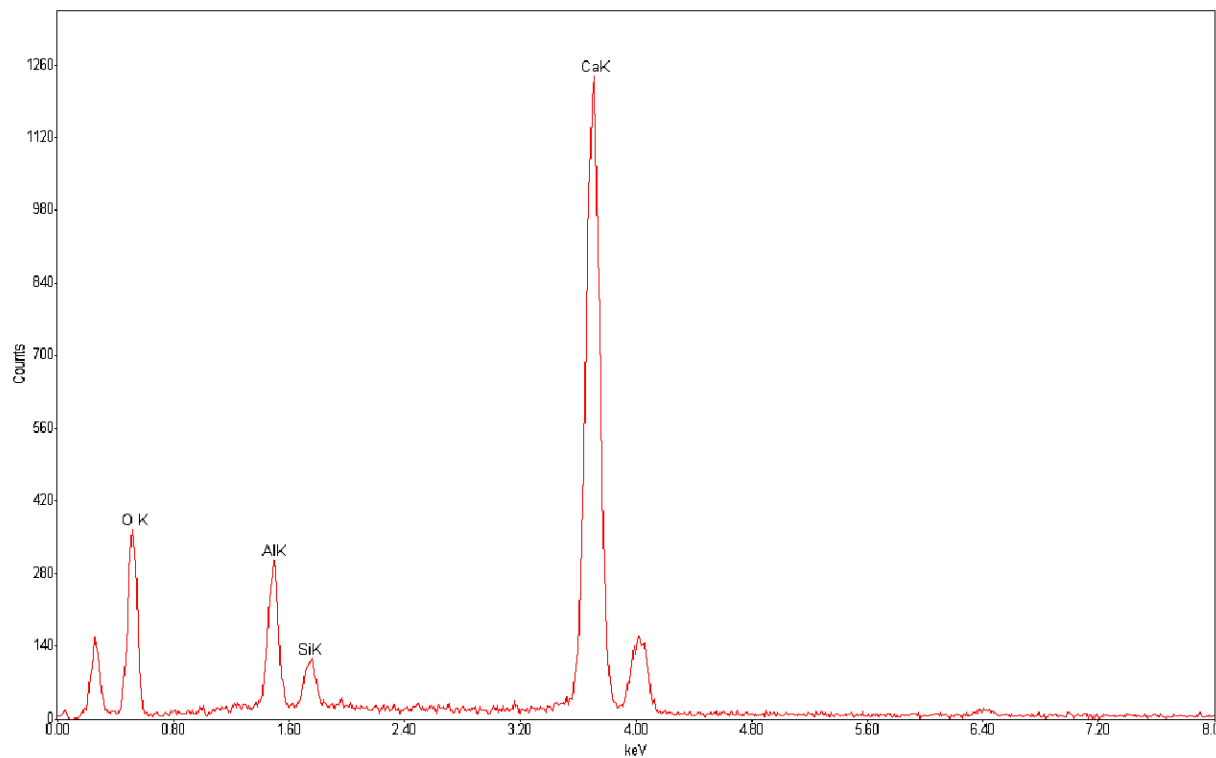
2



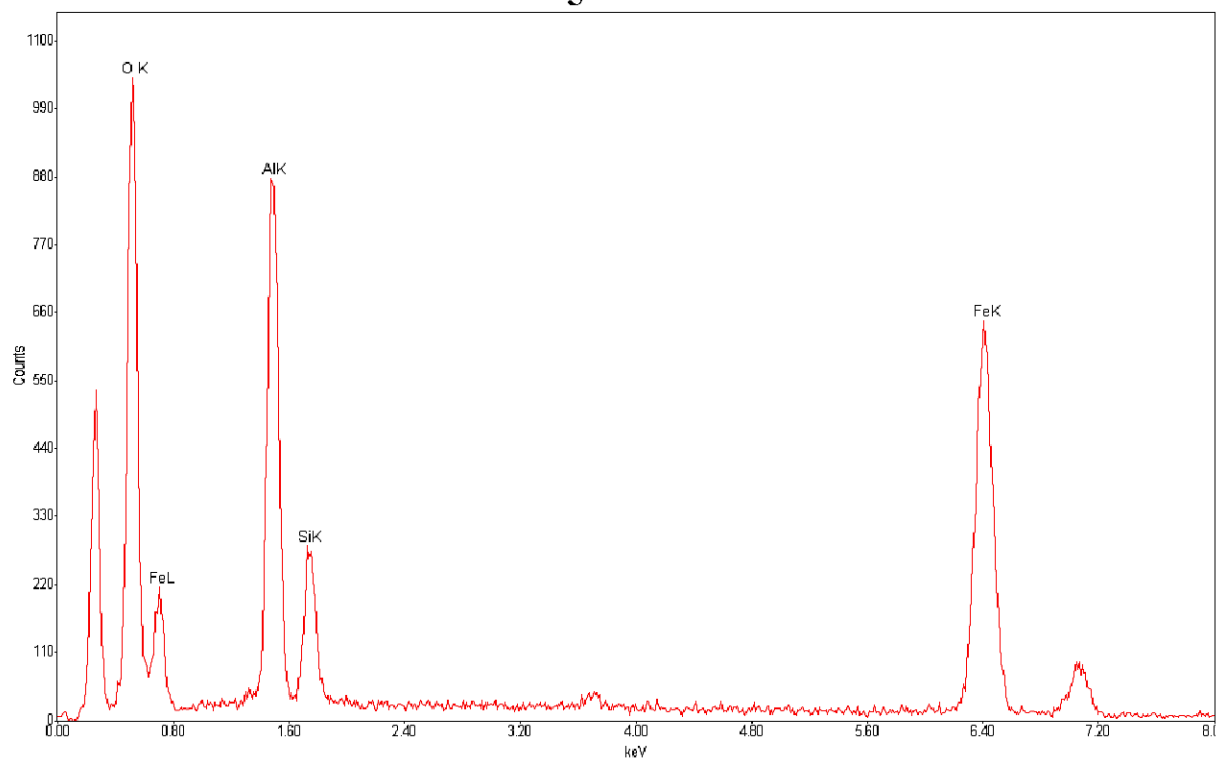
3



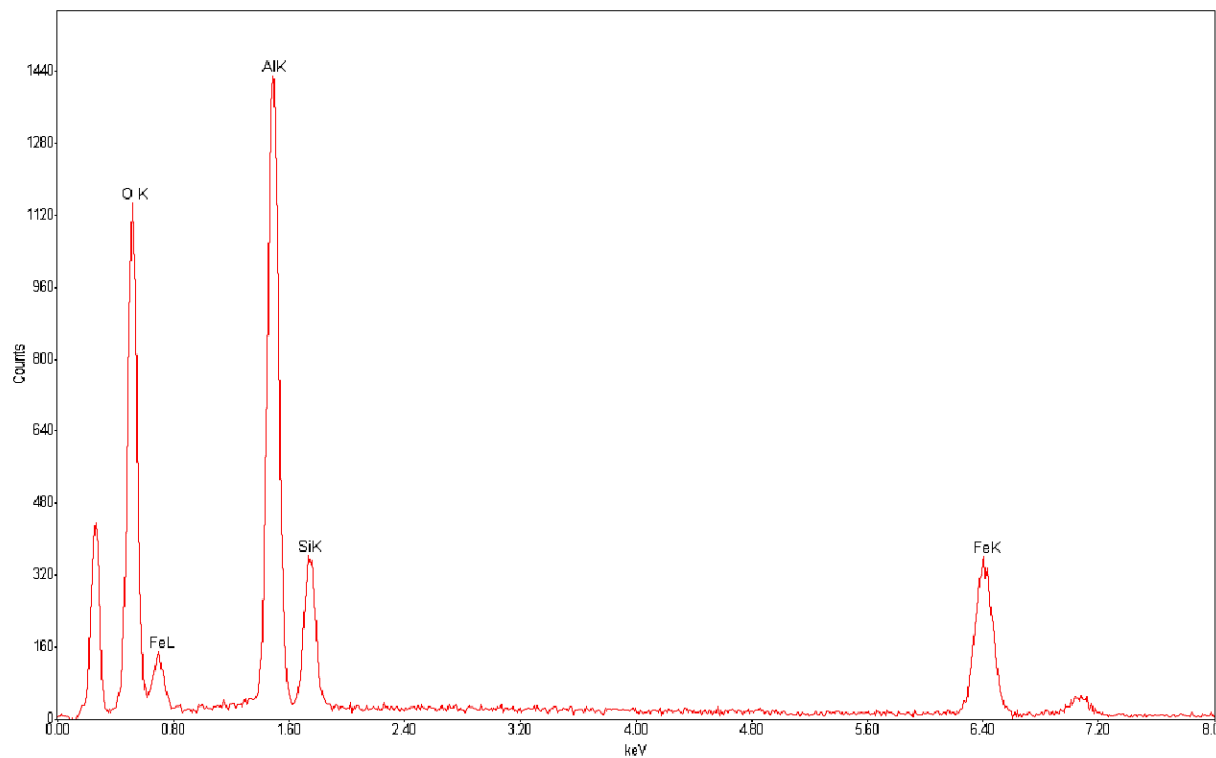
4



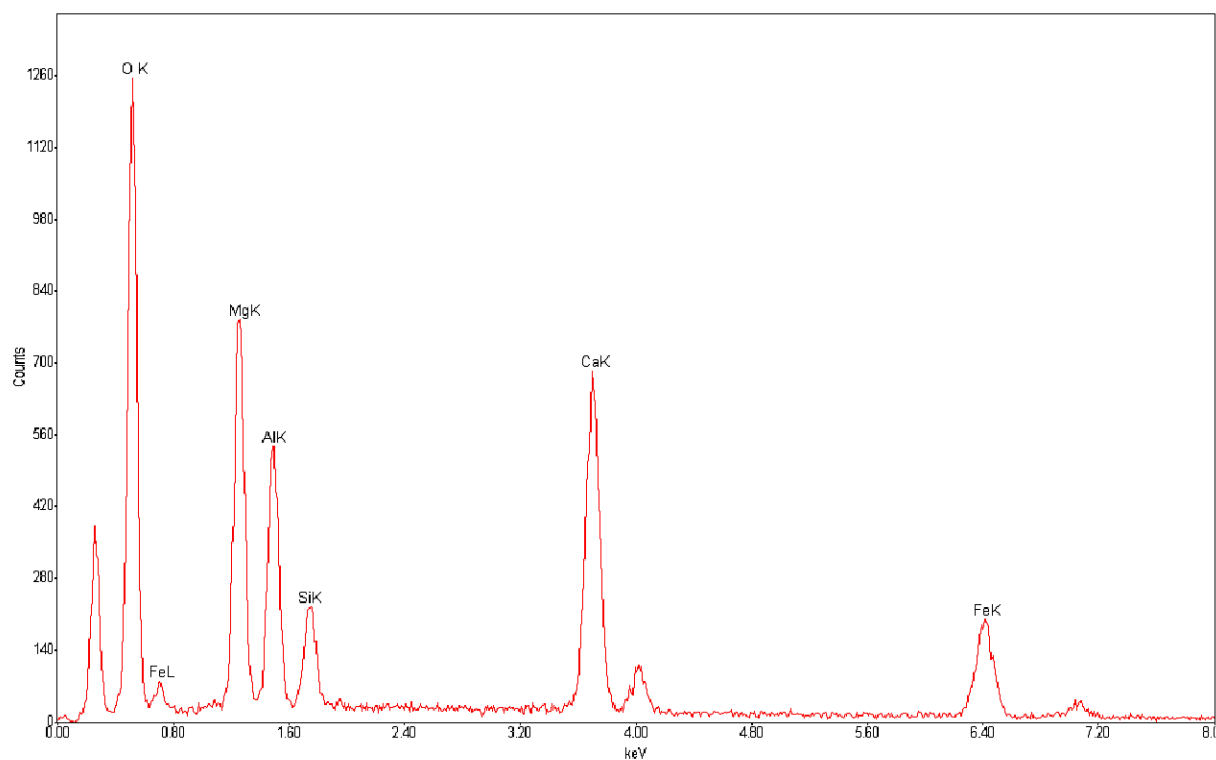
5



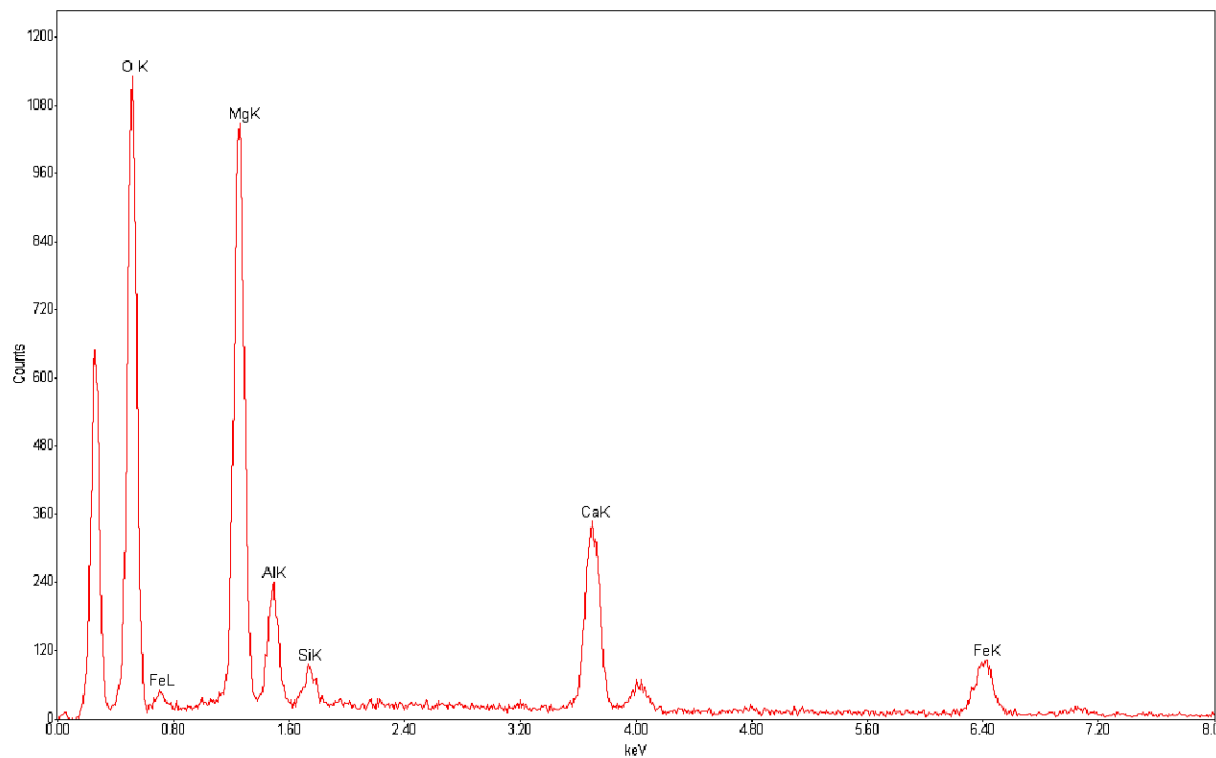
6



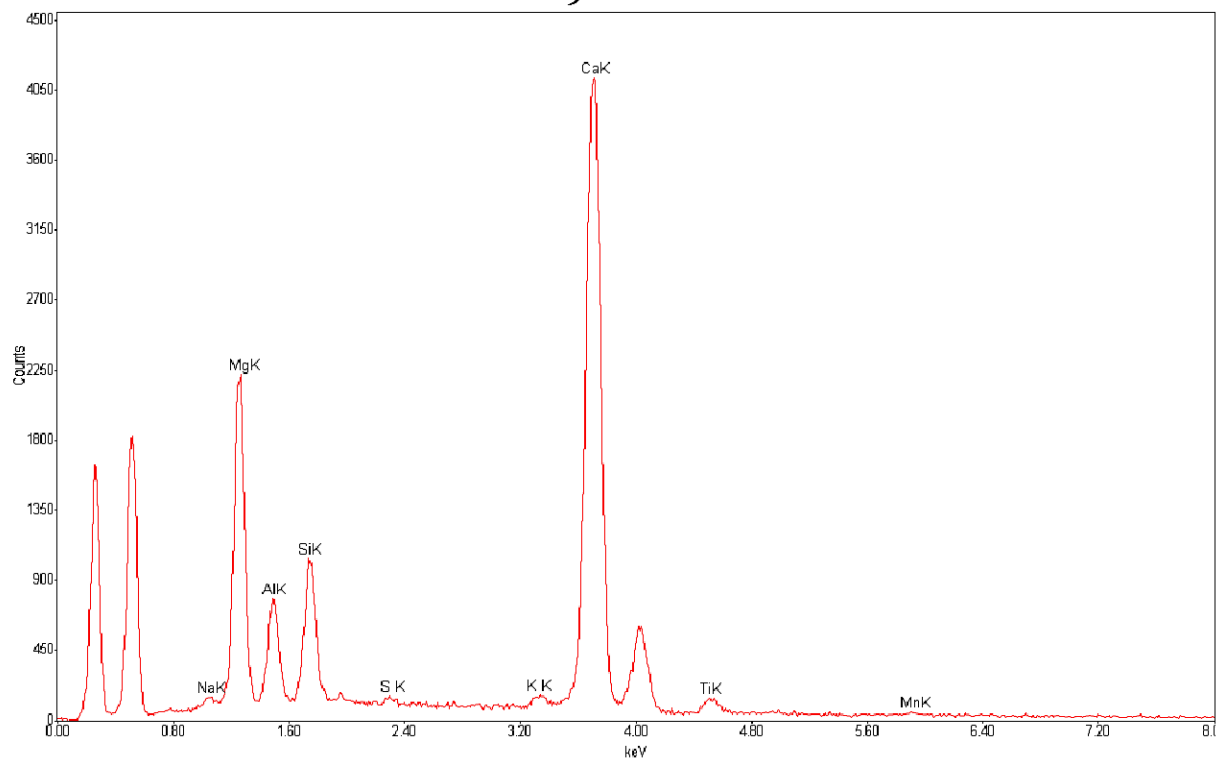
7



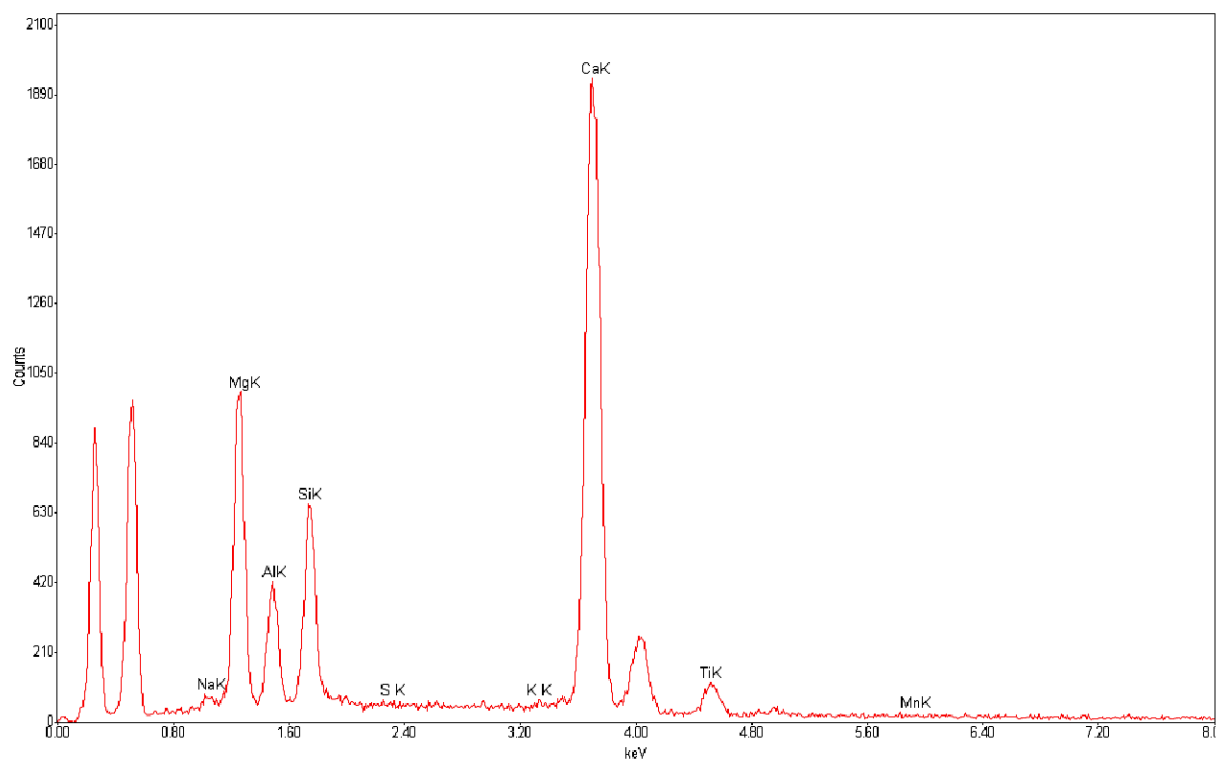
8



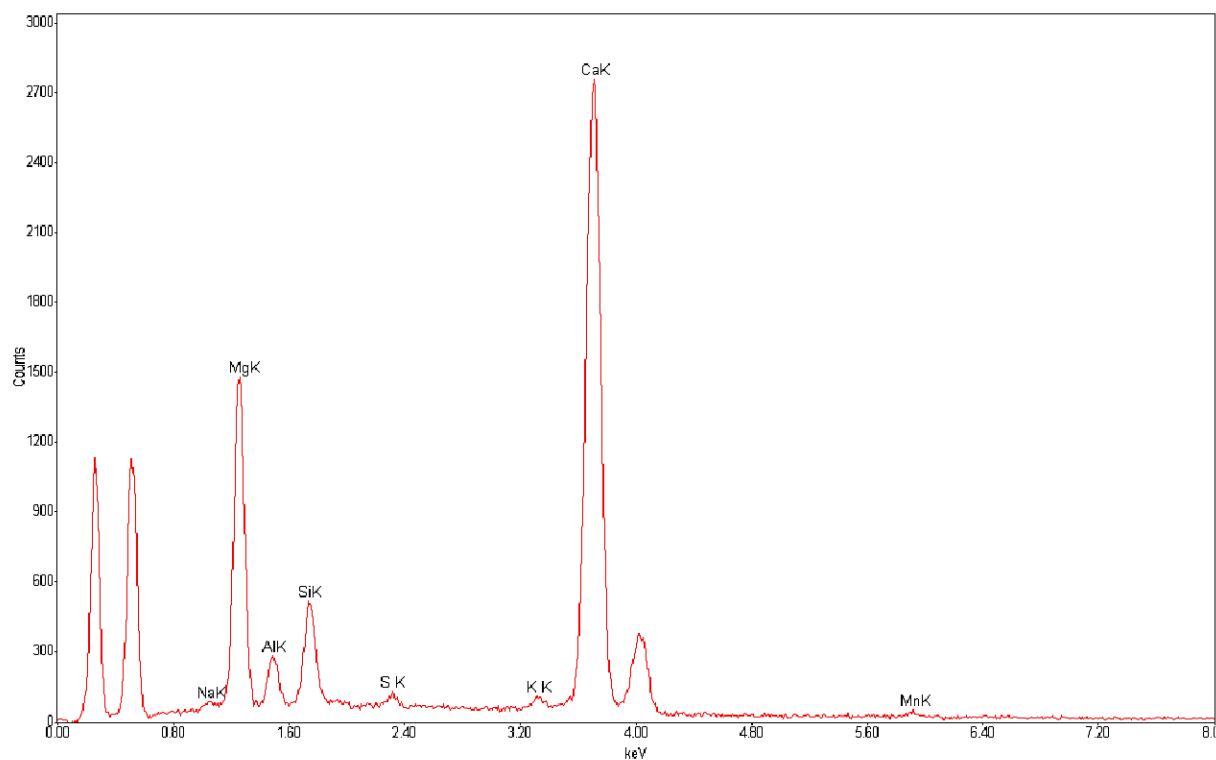
9



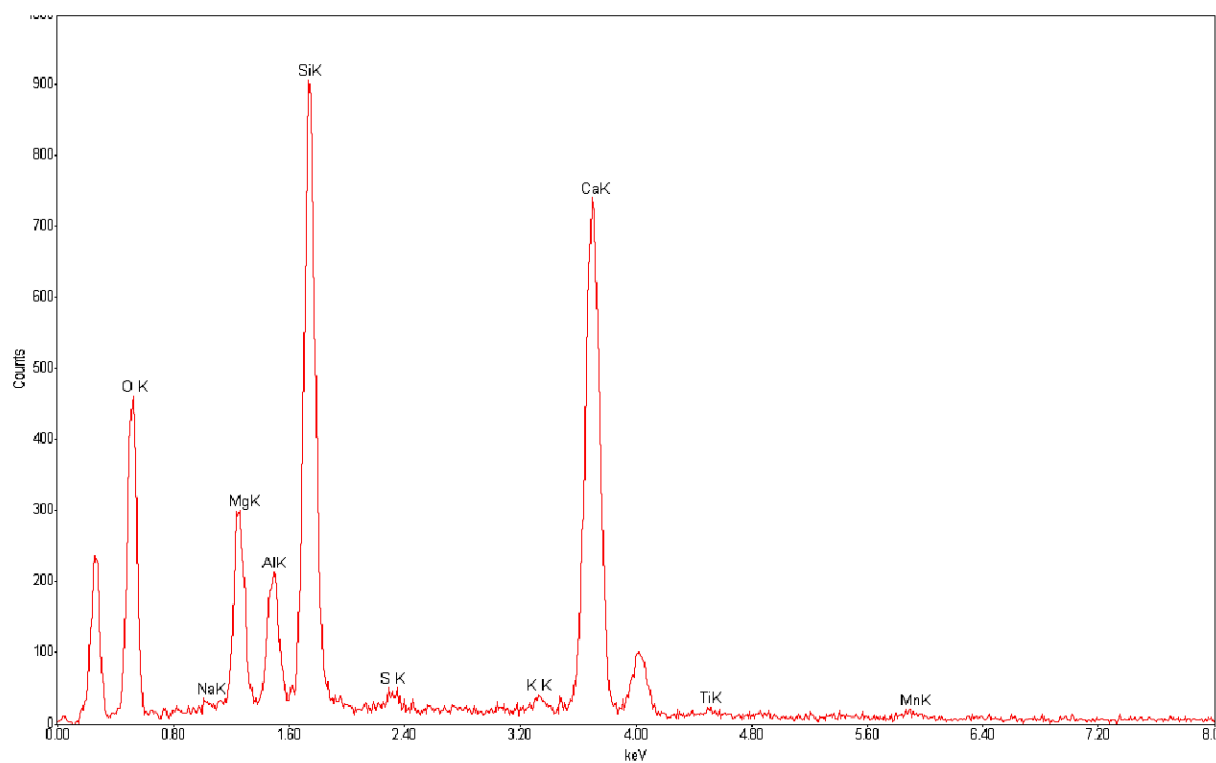
10



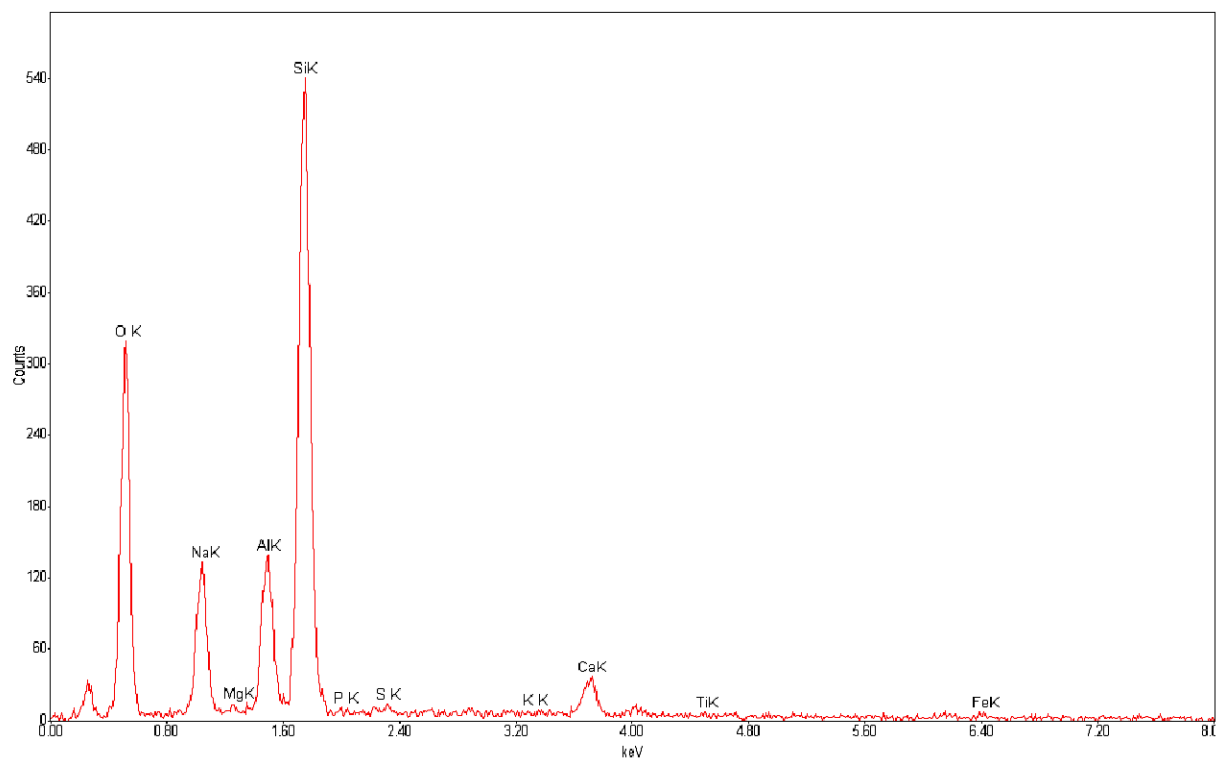
11



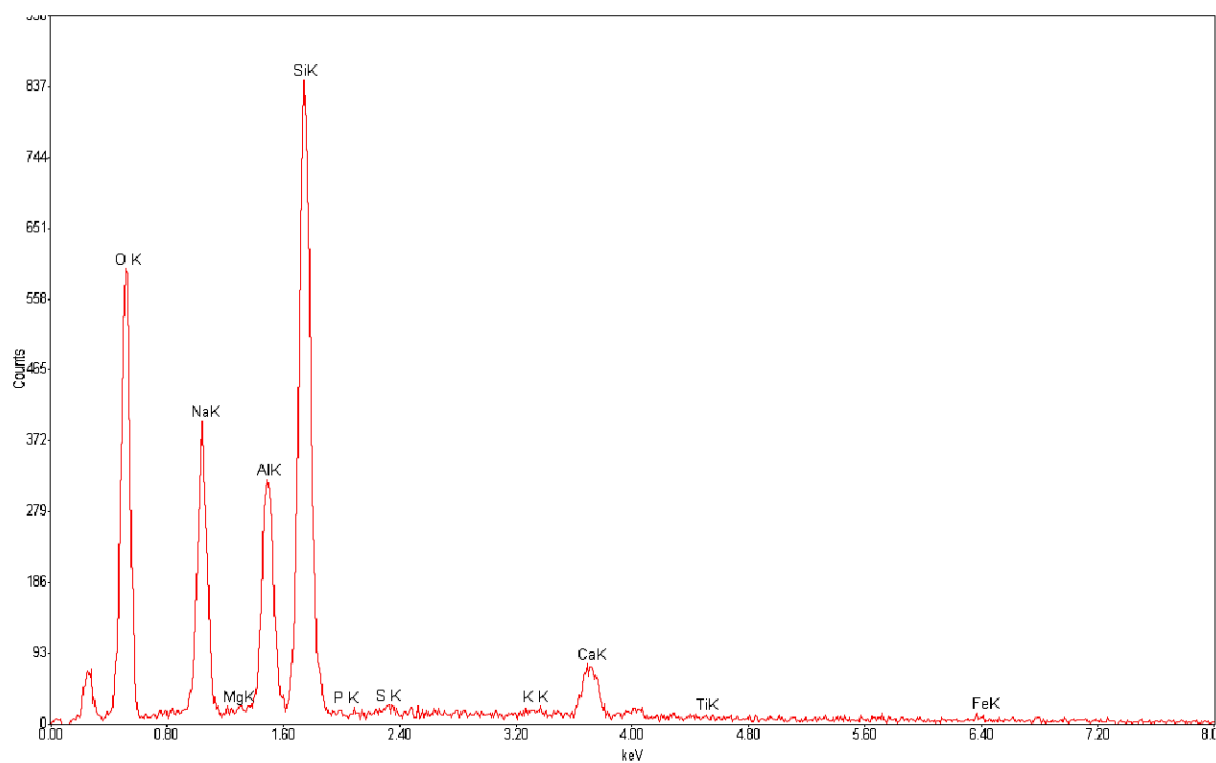
12



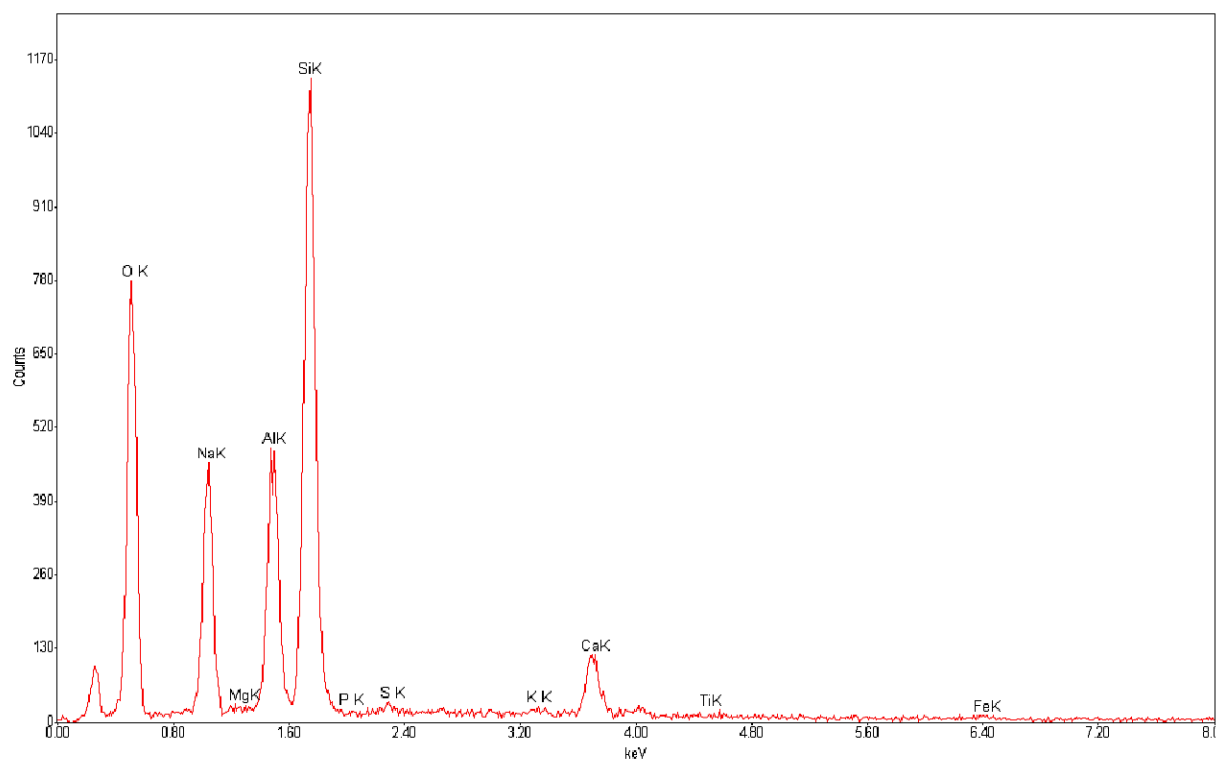
13



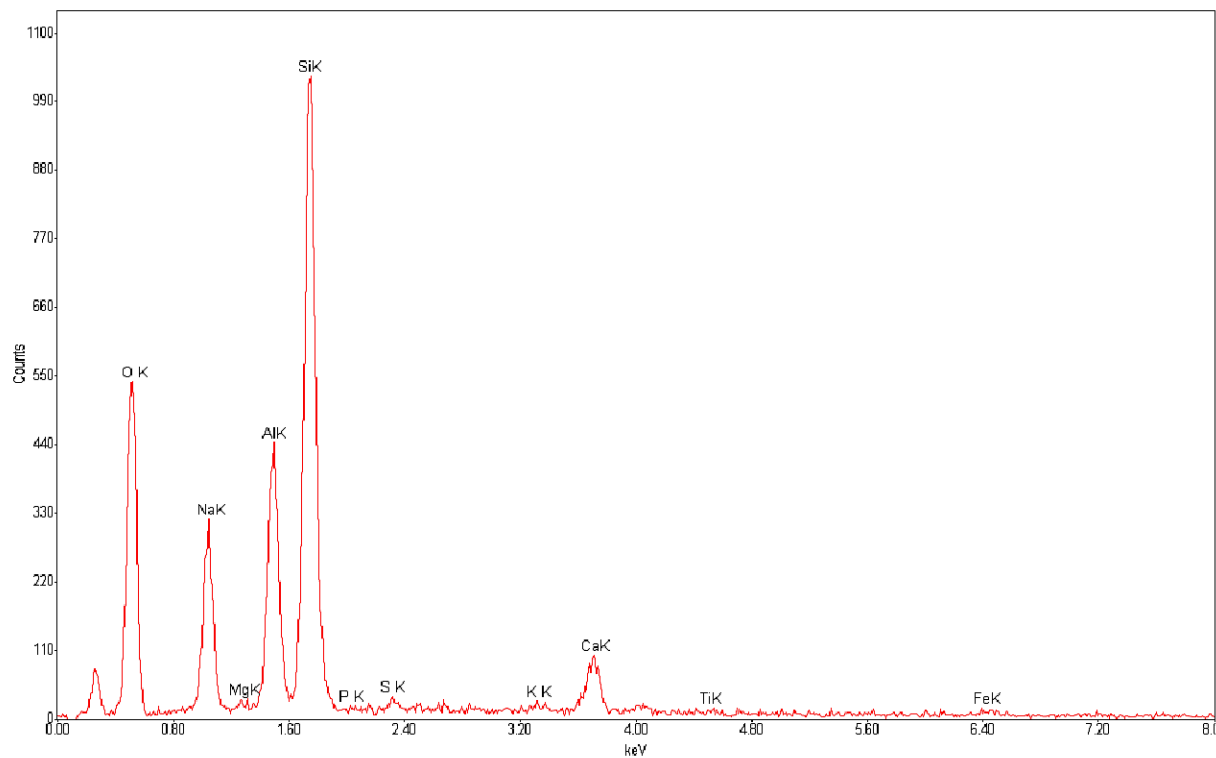
14



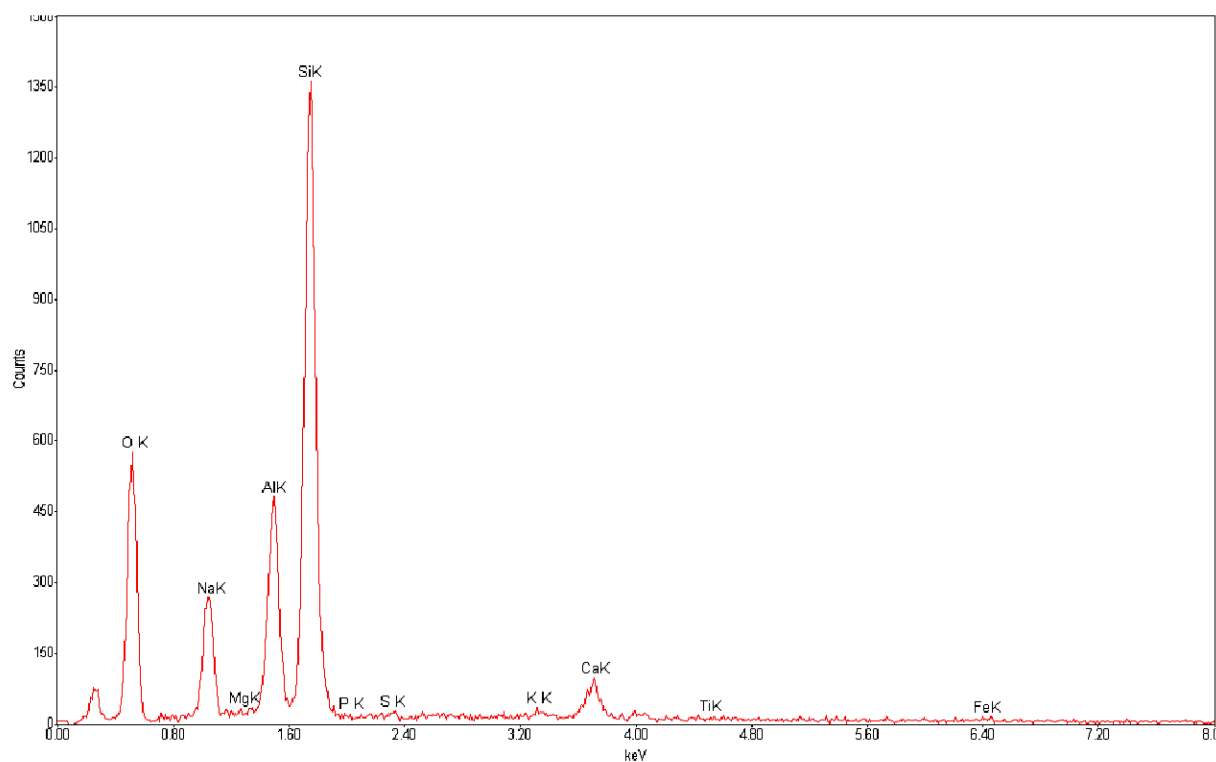
15



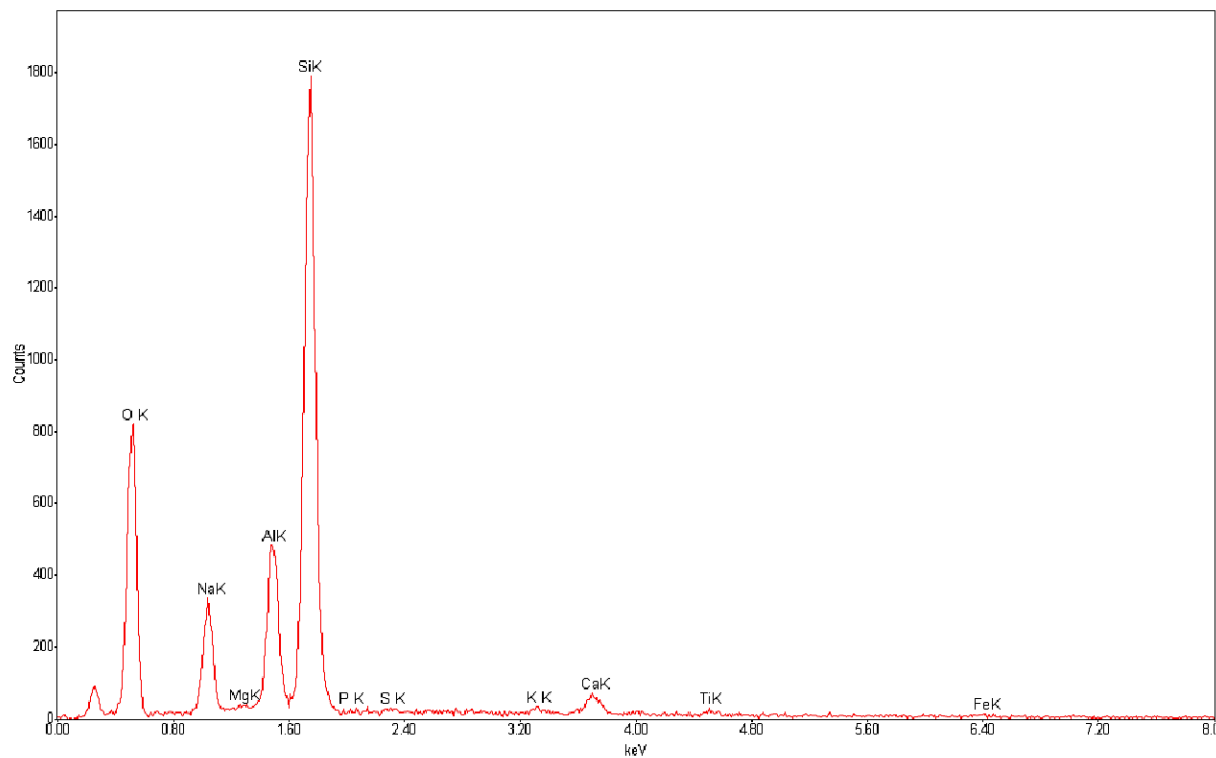
16



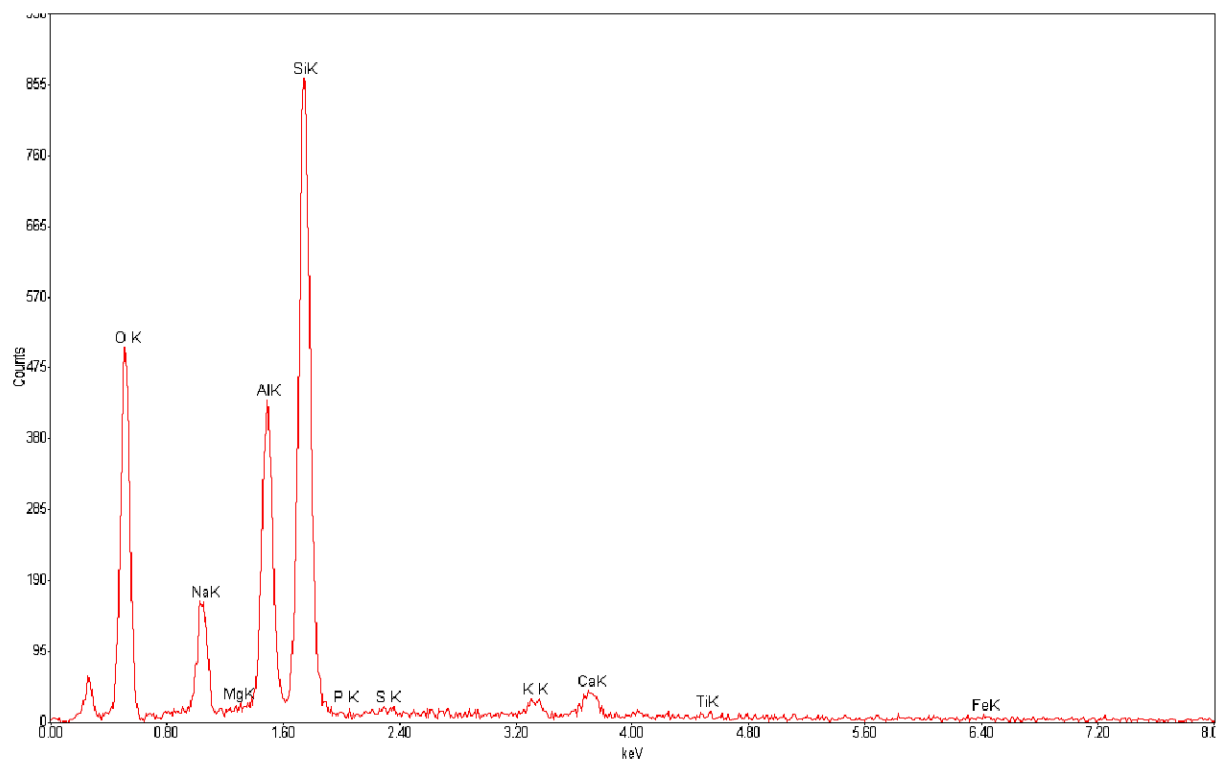
17



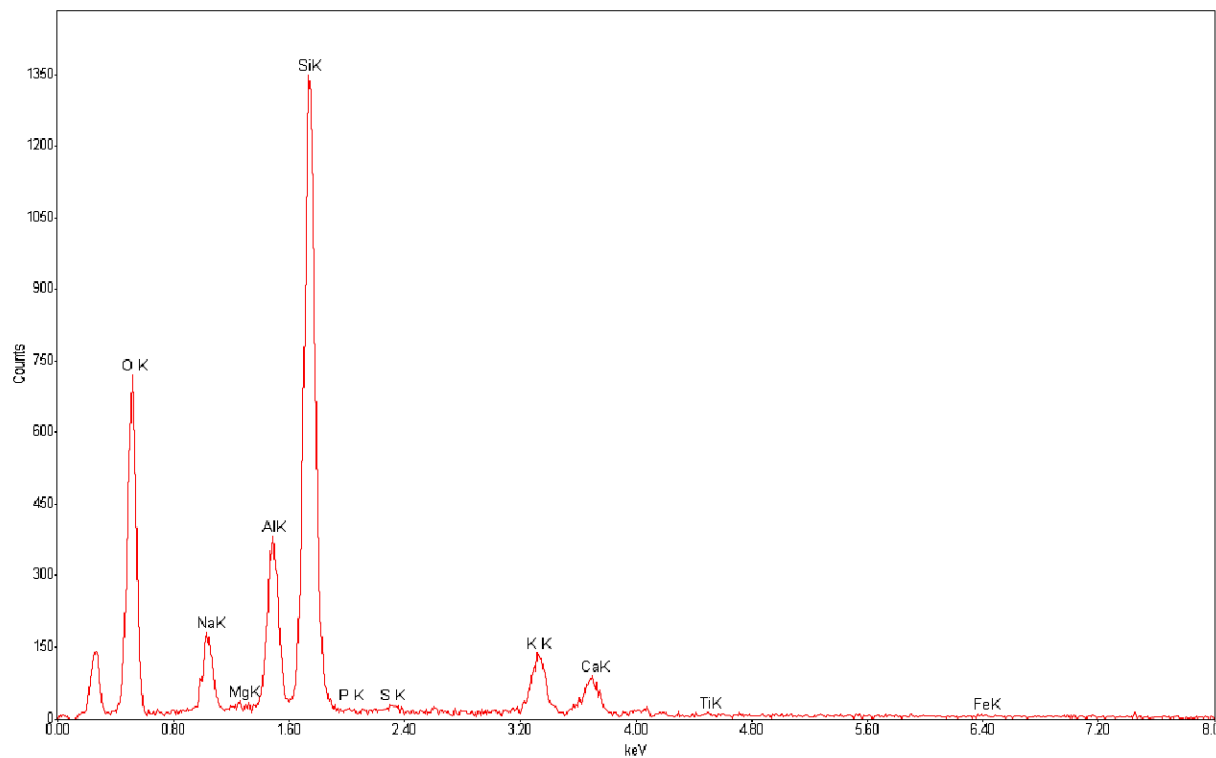
18



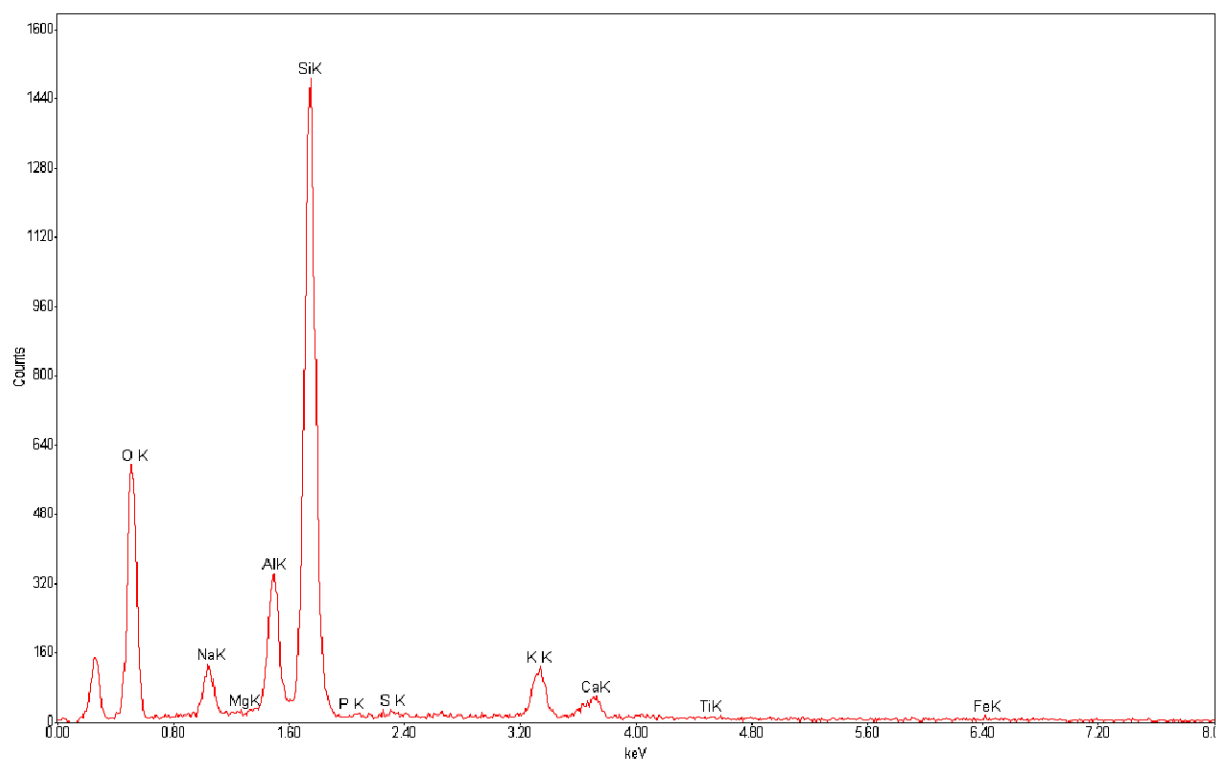
19



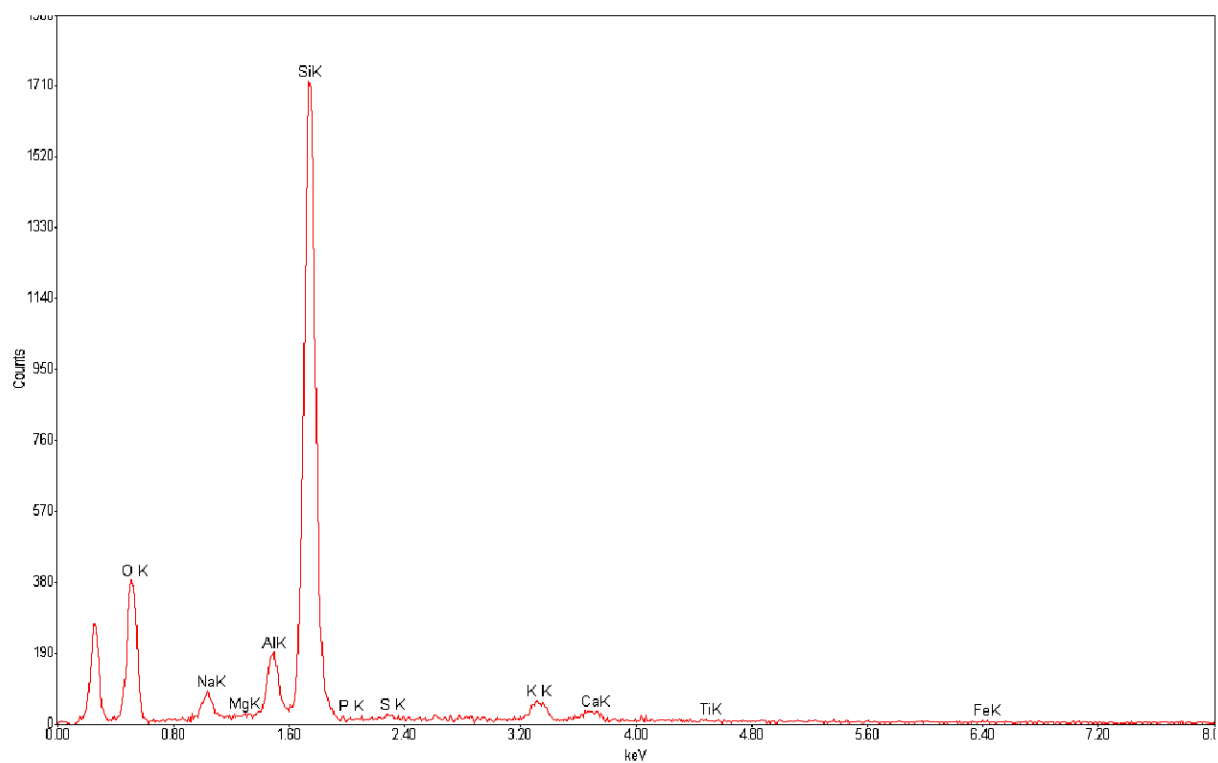
20



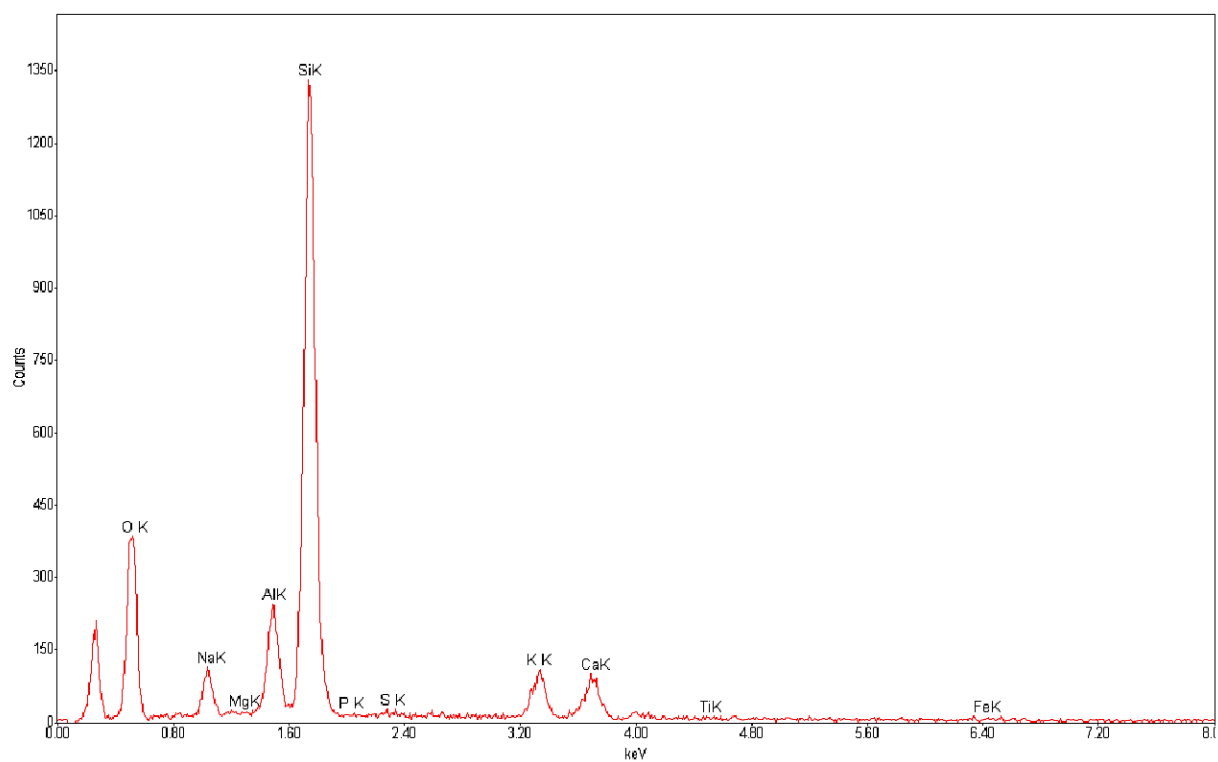
21



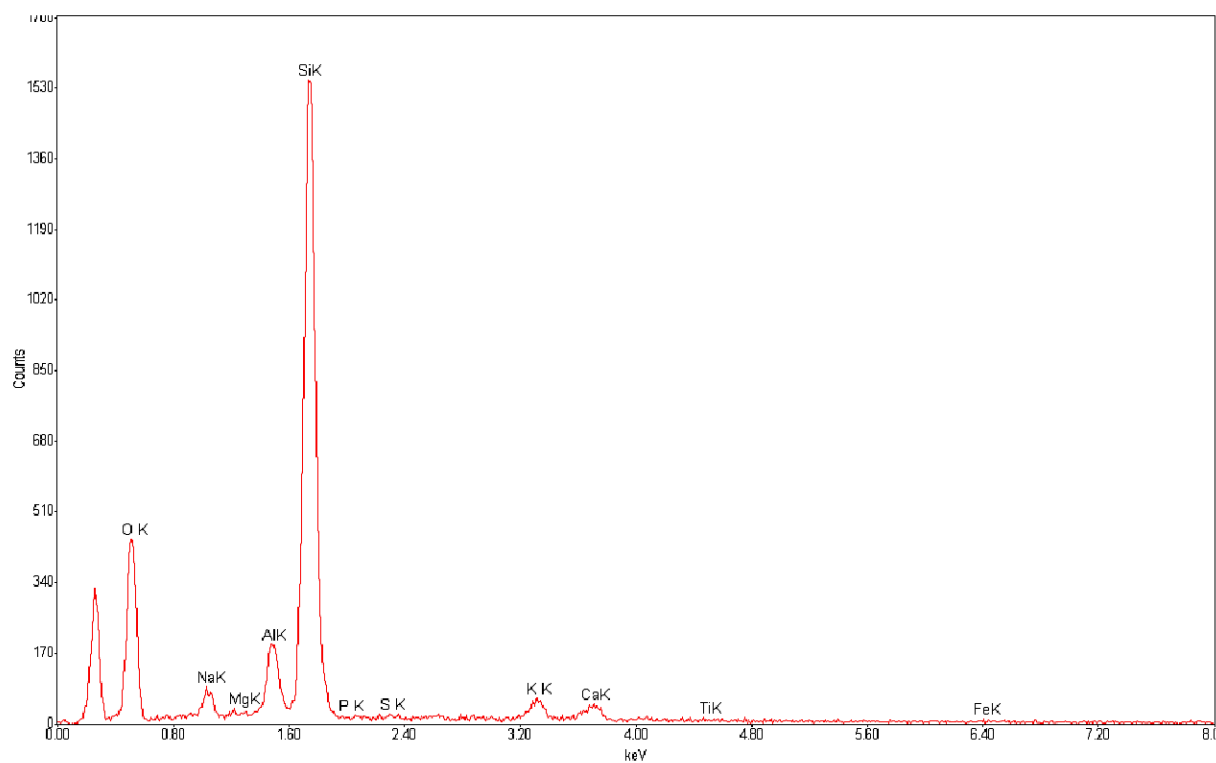
22



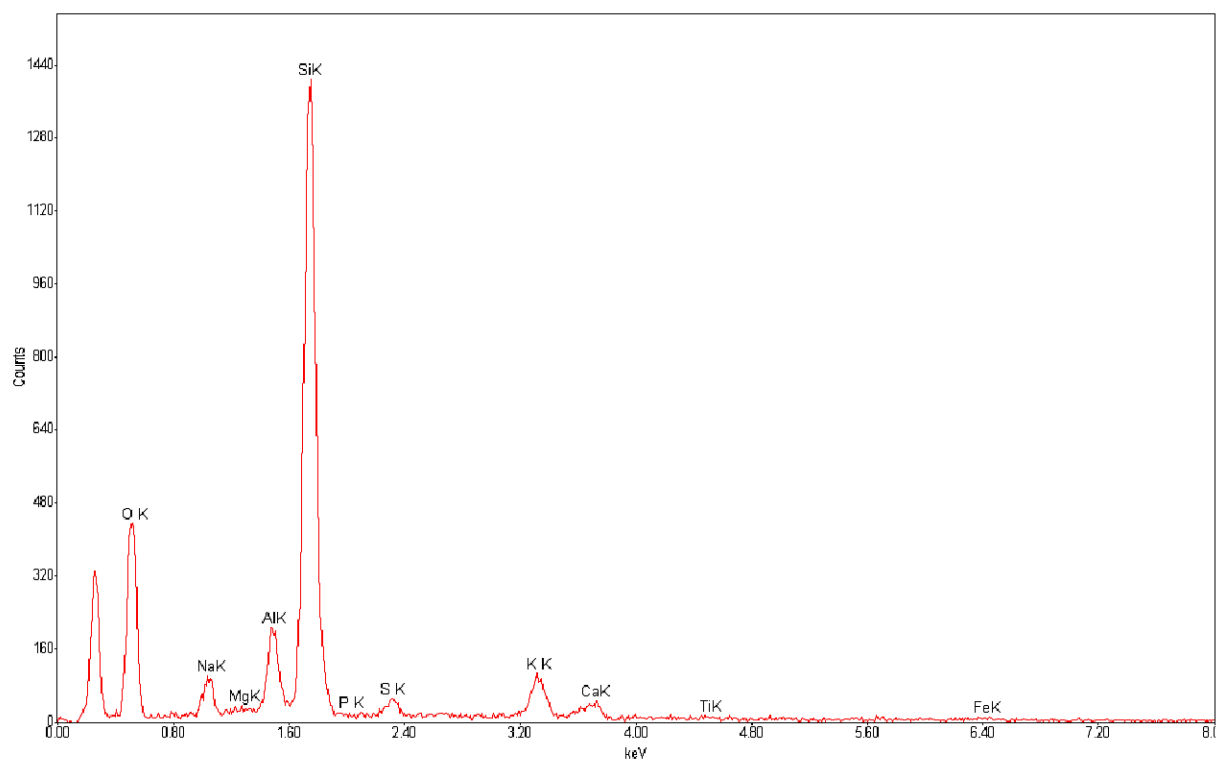
23



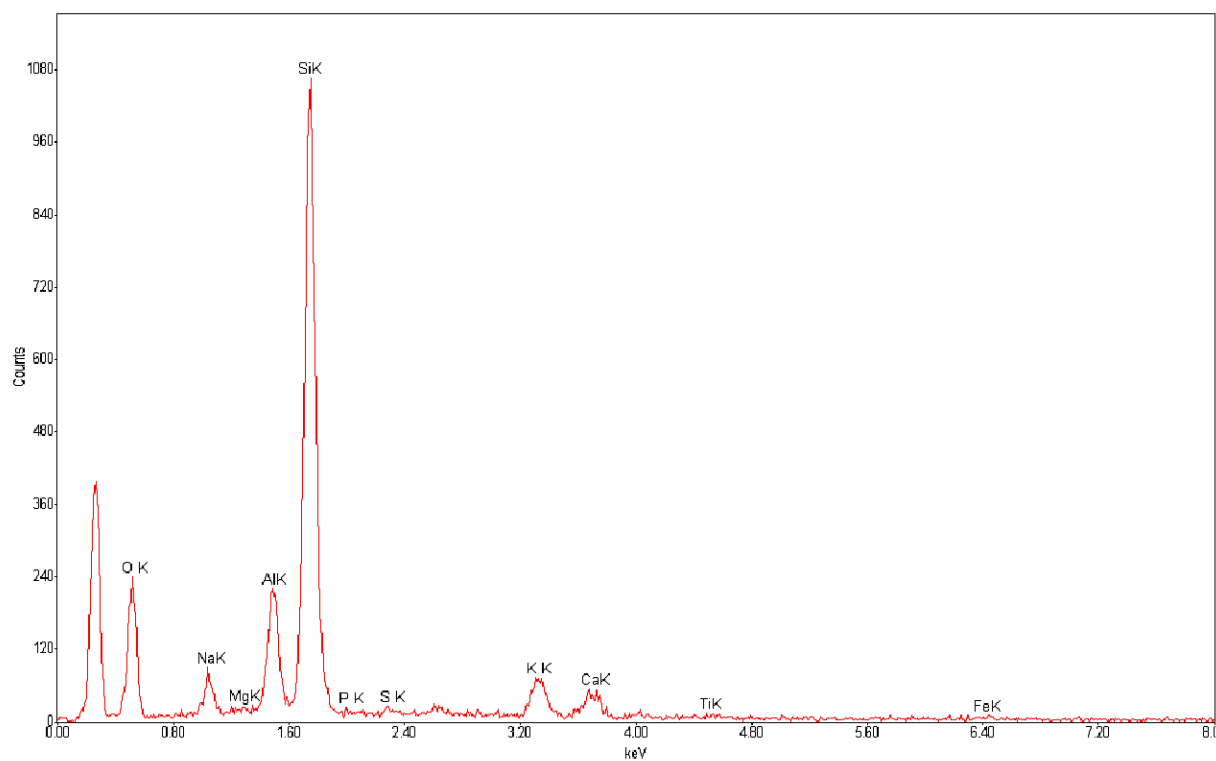
24



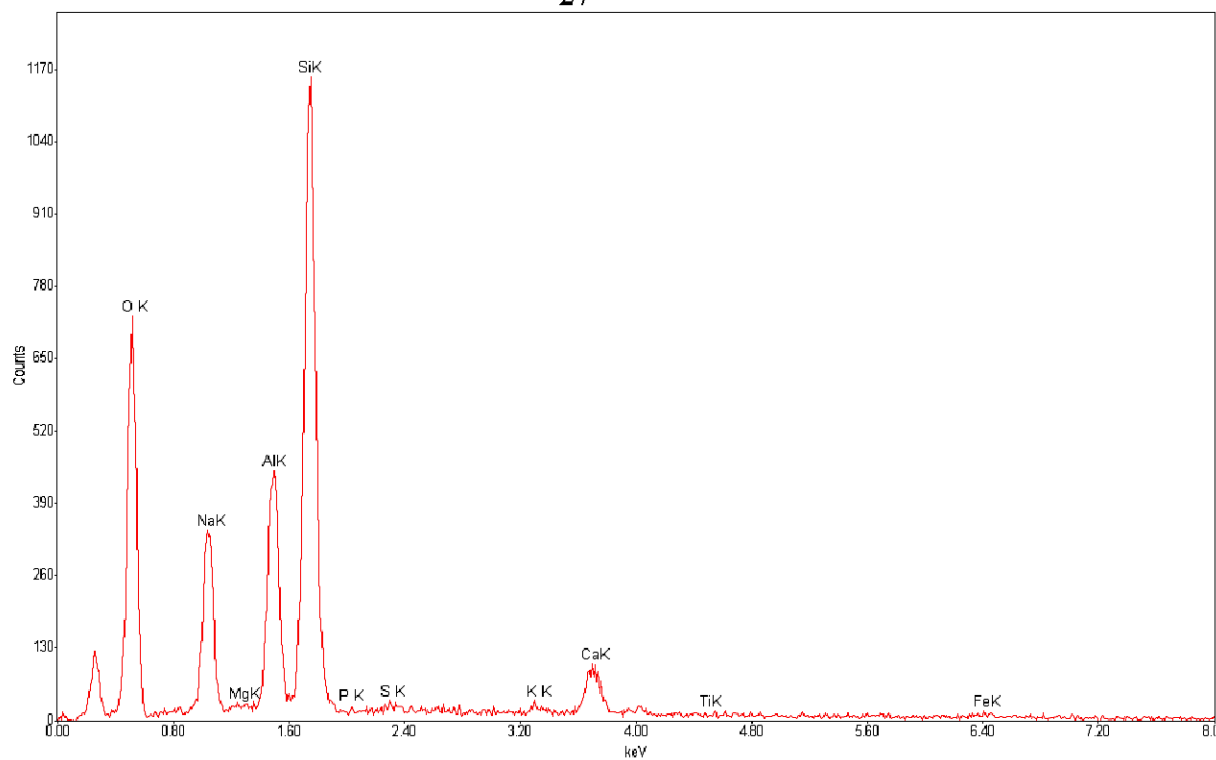
25



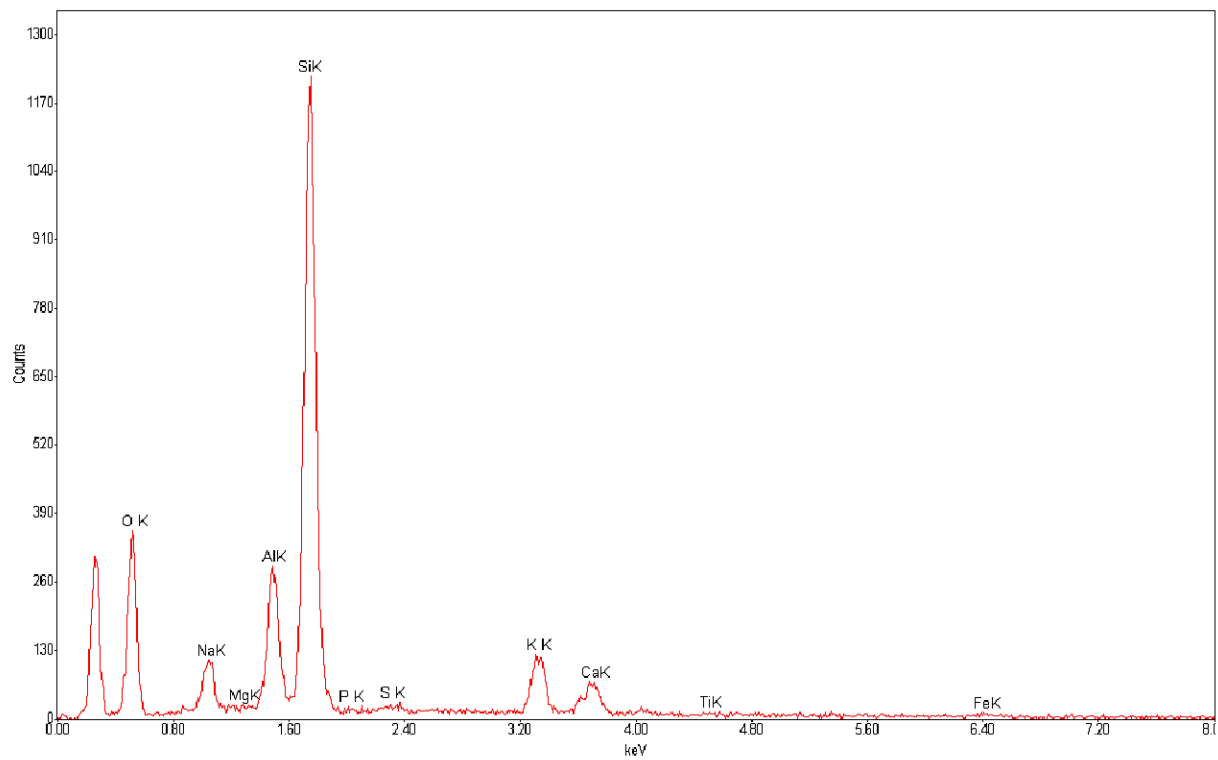
26



27



28



29